



**Ana Sofia Silva Saraiva**

Licenciada em Conservação e Restauro

## **Mecanismos de corrosão de bronzes com alto teor de estanho**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Conservação e Restauro

Orientador: Doutora Elin Maria de Soares Figueiredo,  
Investigadora do CENIMAT/i3N, FCT/UNL

Co-orientador: Professor Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva,  
Professor Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Joana Lia Antunes Ferreira  
Arguente: Prof. Doutor Rui Luís Perry da Câmara Borges  
Vogal: Prof. Doutora Elin Maria Soares de Figueiredo



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

**Julho 2019**

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA  
Faculdade de Ciências e Tecnologia  
Departamento de Conservação e Restauro

**Ana Sofia Silva Saraiva**  
Licenciada em Conservação e Restauro

# **Mecanismos de corrosão de bronzes com alto teor de estanho**

Dissertação para a obtenção do Grau de Mestre em Conservação e Restauro, Especialização em Ciências da Conservação

Orientador: Doutora Elin Maria Soares Figueiredo  
Co-orientador: Professor Doutor Rui Jorge Cordeiro Silva

Julho, 2019



## **Mecanismos de corrosão de bronzes com alto teor de estanho**

Copyright © Ana Sofia Silva Saraiva, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade Nova de Lisboa, 2019

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.



# Agradecimentos

*Aos meus orientadores, Doutora Elin Figueiredo e Professor Doutor Rui Silva, por todo o apoio, partilha e disponibilidade ao longo deste trabalho.*

*À Dr.ª Gabriela Cordeiro por permitir o acesso aos carrilhões do Palácio Nacional de Mafra e por toda a informação disponibilizada.*

*À Fernanda por toda a ajuda e conversas partilhadas durante este ano.*

*Ao Mário por toda a paciência e apoio emocional.*

*Aos meus pais pelo apoio incondicional.*

*O presente trabalho obteve apoios e foi executado no âmbito dos seguintes projetos:*

*- Singing Bronze, financiado pelo Santander-Totta através do prémio Santander/NOVA 2016*

*- IberianTin (PTDC/HAR-ARQ/32290/2017), financiado por fundos FEDER através do programa Regional de Lisboa e fundos nacionais através da Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT)*

*- UID/CTM/50025/2019 concedido ao CENIMAT/i3N, financiado através de fundos FEDER através do COMPETE 2020 e fundos nacionais através da FCT.*



# Resumo

Os bronzes com alto teor de estanho (20-25 wt.% Sn) são usados na fundição sineira desde a antiguidade. O uso de uma liga com 4 partes de Cu para uma parte de Sn foi proposto como o mais adequado em termos de resistência mecânica e reverberação sonora já no séc. V a.C. na China Antiga. Desde então, esta tem sido a liga de eleição na fundição sineira em todo o mundo e foi denominada de bronze campanil.

No presente estudo foram estudados 4 fragmentos de sinos arqueológicos de variadas localizações do território português e de períodos cronológicos distintos, entre os séc. XIII e XIX, por microscopia ótica (OM), microscopia eletrónica de varrimento (SEM) com espectroscopia de raios-X dispersiva de energia (EDS) e por micro-espectroscopia Raman, com o objetivo de caracterizar os padrões de corrosão microestrutural. Foram também analisadas duas amostras do carrilhão da Torre Sul do Palácio Nacional de Mafra permitindo a comparação das estruturas de corrosão com as dos artefactos arqueológicos.

Os resultados mostraram que as amostras apresentam estruturas de vazamento com diversas estruturas de corrosão. Os diferentes padrões de corrosão foram associados à corrosão seletiva de diferentes fases metálicas e uma classificação em 4 tipos principais de corrosão de bronzes com alto teor de estanho foi proposta, sendo esta função da variação das condições de arejamento a que os objetos estiveram expostos. Esta proposta de classificação pretende contribuir para uma nova terminologia perante estes materiais e a sua corrosão, facilitando a comunicação entre cientistas de materiais, da conservação, conservadores-restauradores, arqueometalurgistas entre outros intervenientes nos estudos do Património Cultural, contribuindo deste modo para o estudo e conservação destes importantes objetos com esta composição específica.

**Palavras-chave:** Bronzes de alto estanho; Corrosão; Sinos

## Publicações

O trabalho desenvolvido ao longo da presente dissertação foi divulgado oralmente em conferência:

Ana S. Saraiva, Elin Figueiredo, Rui J. C. Silva, Hugo Águas, “From archaeological bells to the characterization of high-tin bronze corrosion structures”, apresentado na Conferência: “Materiais2019”, Lisboa: Reitoria da Universidade Nova de Lisboa, 16 de abril (2019).

E em póster:

Ana S. Saraiva, Elin Figueiredo, Rui J. C. Silva, “Bronzes with high tin content: long term corrosion evolution”, Jornadas de Materiais Estruturais, CENIMAT/i3N, 1 de julho (2019).





# Abstract

High-tin bronzes with 20-25 wt.% Sn have been used in bell foundry since antiquity. The use of a bronze alloy with 4 parts of copper to 1 part of tin has been proposed as superior in terms of mechanical resistance and sound resonance from as early as the 5<sup>th</sup> century BC in Ancient China. Since then, this alloy has been used worldwide and has been named bell metal.

In the present study 4 archaeological bell fragments from different locations of the Portuguese territory and from a time span from the 13<sup>th</sup> to the 19<sup>th</sup> centuries were studied by optical microscopy (OM), scanning electron microscopy with energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS) and Raman micro-spectroscopy with the aim of characterize microstructural corrosion patterns. Besides this, two samples from the carillon of the South Tower of the National Palace of Mafra were analyzed, allowing the comparison of the corrosion structures with those of the archaeological artefacts.

Results showed that the samples present as-cast microstructures with diverse corrosion structures. The various corrosion patterns were associated to selective corrosion of different metal phases, and a classification in four main types of corrosion structures occurring in high-tin bronzes was proposed as a variation of oxygen potential conditions during burial. The new proposed classification aims to contribute to a new terminology when dealing with these materials and their corrosion, facilitating the communication between materials scientists, conservation scientists, art conservators, archaeometallurgists among others involved in heritage studies, thus contributing to the study and conservation of these important high tin cultural heritage objects.

**Keywords:** High-tin bronzes; Corrosion; Bells

## Publications

The work developed throughout the present dissertation was disclosed orally in a conference:

Ana S. Saraiva, Elin Figueiredo, Rui J. C. Silva, Hugo Águas, “From archaeological bells to the characterization of high-tin bronze corrosion structures”, presented at Conference: “Materiais2019”, Lisboa: Reitoria da Universidade Nova de Lisboa, 16<sup>th</sup> april (2019).

And in poster:

Ana S. Saraiva, Elin Figueiredo, Rui J. C. Silva, “Bronzes with high tin content: long term corrosion evolution”, Jornadas de Materiais Estruturais, CENIMAT/i3N, 1<sup>st</sup> july (2019).



# Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Sinos .....	2
1.1.1. Bronze campanil .....	3
1.2. Corrosão .....	5
1.2.1. Mecanismos de corrosão .....	5
2. Parte experimental .....	9
2.1. Amostras .....	9
2.2. Procedimento .....	10
3. Apresentação e Discussão de Resultados .....	11
3.1. Metalografia .....	11
3.2. Corrosão .....	14
3.2.1. Camadas de deposição externas .....	15
3.2.2. Corrosão interna .....	18
3.2.3. Identificação de produtos de corrosão na subcamada 2b .....	24
3.3. Discussão final .....	26
4. Conclusões .....	29
5. Referências .....	31
6. Anexos .....	35
Anexo I – Técnica de Fabrico .....	35
Anexo II – Amostras .....	39
Famalicão (IMR 2009-22) .....	39
Tarouca 80 .....	39
Coruche .....	40
L’Ocean (L’Ocean 04) .....	40
Palácio Nacional de Mafra (Mafra 01 e Mafra 46) .....	41
Anexo III - Equipamentos .....	43



# Índice de Figuras

Figura 1.1 - Diagrama de fases para condições de recozimento [33] e esquemas das diferentes microestruturas possíveis para bronzes com alto teor de Sn. ....	4
Figura 2.1 - Mapa de Portugal com identificação da origem das amostras arqueológicas estudadas e respectivas fotografias dos locais de origem e das amostras selecionadas. ....	9
Figura 2.2 - Sino Nº 1 do carrilhão da Torre Sul do PNM (A). Local de amostragem no sino Nº46 (B). Local de amostragem no sino Nº1 (C). Amostras Mafra 46 (D) e Mafra 01 (E)..	10
Figura 3.1 – Fotografias OM-BF das microestruturas das amostras analisadas.....	11
Figura 3.2 - Representação gráfica da correspondência entre a composição teórica da liga para diferentes condições de fundição e a percentagem da fase $\delta$ na microestrutura. Resultados experimentais da percentagem da fase $\delta$ de cada amostra.....	13
Figura 3.3 - Representação esquemática das diferentes camadas observadas. Imagem OM BF da secção transversal de Coruche (B) e respetiva imagem OM-PL (C), ambas com ampliação de $500\times$ . ....	14
Figura 3.4 - Secção transversal do fragmento L'Ócean 04. Imagem OM-BF (A) e respetiva imagem OM-PL (B), com ampliação de $200\times$ . ....	15
Figura 3.5 - Fotografias OM da secção transversal do fragmento Tarouca 80A. OM-BF (A). Fissura iniciada no vazio macroscópico, OM-BF, com ampliação de $50\times$ (B), OM-PL da área assinalada em B, com ampliação de $100\times$ (C). OM-BF da subcamada externa, com ampliação de $200\times$ (1b) e da subcamada interna (2a) (D). Imagem de OM-PL correspondente (E).....	15
Figura 3.6 - Imagem OM-BF da amostra Mafra 01, com ampliação de $100\times$ (A). OM-PL da área assinalada na imagem anterior, com ampliação de $200\times$ (B). Imagem BSE SEM da área assinalada na figura B (C). ....	16
Figura 3.7 - Imagens OM-PL da secção transversal do fragmento de Famalicão IMR 2009-22, com ampliação de $100\times$ .....	17
Figura 3.8 - Mapeamento elementar por SEM-EDS de uma área próxima da superfície superior da secção transversal do fragmento IMR 2009-22. ....	17
Figura 3.9 - Imagem BSE-SEM das camadas de corrosão da seção transversal do L'Ócean 04 e mapas elementares de raios-X para Sn-L $\alpha$ e S-K $\alpha$ . ....	18
Figura 3.10 - Imagem OM-BF da amostra de Coruche, ampliação de $200\times$ (A). Imagem OM-BF da área assinalada na imagem anterior (B) e respetiva imagem OM-PL (C), ambas com ampliação de $1000\times$ .....	19
Figura 3.11 - Imagem BSE-SEM (A) e gráfico da análise linear por EDS da corrosão periódica em grãos primários de $\alpha$ da amostra de Famalicão (B). A linha de análise está marcada a amarelo na imagem A. ....	20
Figura 3.12 - Imagem OM-BF da secção transversal da amostra Mafra 46 com ampliação de $500\times$ , onde se observa a existência da subcamada 2a (A). Respetiva imagem OM-PL demonstrando a deposição in situ de produtos de Cu[I] (B). ....	20
Figura 3.13 - Imagem OM-BF da secção transversal de Famalicão IMR 2009-22, com ampliação de $200\times$ . (A) Imagem OM-BF da área assinalada na figura anterior, com ampliação $500\times$ (B). Imagem BSE-SEM respetiva (C). O local analisado está assinalado nas imagens B e C.....	21
Figura 3.14 - OM-BF da região de corrosão nas fissuras iniciadas na superfície interna da seção transversal do fragmento do sino de Tarouca, com ampliação de $50\times$ (A). Imagem correspondente à região assinalada na imagem anterior, com ampliação de $500\times$ (B); outra fissura, com ampliação de $1000\times$ (C).....	21

Figura 3.15 - Imagem BSE (A) e correspondentes mapeamentos elementares de raios X por SEM-FIB (B) a (E). Gráfico da quantificação ao longo da linha de análise para os elementos Cu, Sn e O (normalizados a 100%) na seção transversal do sino de Famalicão (F). O mapeamento foi realizado com 150 pts com tempo de aquisição de 10 s por ponto.....	22
Figura 3.16 - Imagem de OM- BF da seção transversal da amostra IMR 2009-22 (A). Imagens OM-BF da corrosão na parte inferior das imagens da seção transversal, com ampliação de 100 × (B) e de 200 × (D). Imagem OM-PL da área da imagem B (C). Imagem SEM-BSE da corrosão interna, camada 2 (E).....	23
Figura 3.17 - Imagem OM-BF da secção transversal de Tarouca, com ampliação de 50 × (A). Imagem OM-BF da área assinalada, com ampliação de 1000 ×(B).....	24
Figura 3.18 - Espectro de Raman da zona assinalada na imagem (A) e mapeamento de imagem (caixa inserida na imagem de OM) a uma frequência fixa de 621 cm <sup>-1</sup> para a região de fase δ oxidada na subcamada 2b observada na secção transversal do fragmento do sino de Famalicão (B). ....	26
Figura 3.19 - Representações esquemáticas da microestrutura de um bronze antes da corrosão, consistindo nas fases α e δ e apresentando alguns vazios e fissuras, e a sua corrosão interna após exposição a diferentes condições: <b>Condição A</b> (correspondente à corrosão sob maior potencial de oxigénio), <b>Condição B</b> (sob baixos potenciais de oxigénio), após a transição da condição A para B ( <b>Condição A-B</b> ) e após a transição das condições B para A ( <b>Condição B-A</b> ).....	27
Figura 6.1 - Gravura do fabrico dos moldes para a fundição sineira (à esquerda) e modelos das dimensões dos sinos para cada nota fundamental. ....	36
Figura 6.2 - Evolução dos perfis dos sinos entre os séc. XII e XV. ....	37

# Índice de Tabelas

Tabela 3.1 - Composição das amostras analisadas.....	12
--	----





## Lista de abreviaturas

<b>at. %</b>	Percentagem atómica
<b>BF</b>	<i>Bright field</i> (Campo claro)
<b>BSE</b>	<i>Back Scattered Electrons</i> (electrões retrodifundidos)
<b>CENIMAT</b>	Centro de Investigação em Materiais
<b>EDS</b>	<i>Energy-Dispersive X-ray spectroscopy</i> (Espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia)
<b>FIB</b>	<i>Focused Ion Beam</i> (Feixe de iões focado)
<b>IMR</b>	Igreja/Mosteiro de Requião
<b>OM</b>	<i>Optical Microscopy</i> (Microscopia ótica)
<b>PL</b>	<i>Polarized light</i> (Luz polarizada)
<b>PNM</b>	Palácio Nacional de Mafra
<b>pts</b>	Pontos
<b>SEM</b>	<i>Scannig Electron Microscopy</i> (Microscopia eletrónica de varrimento)
<b>wt.%</b>	Percentagem em peso



# 1. Introdução

O sino é um objeto transversal a várias culturas, tanto modernas como antigas [1]. É já desde a Antiguidade que os bronzes de alto estanho ( $> 17 \text{ wt.}\% \text{ Sn}$ ) são utilizados na fundição sineira, sendo a liga de eleição para o fabrico destes objetos definida no séc. V a.C. na China Antiga [1, 2]. Desde esse período que o uso de ligas de bronze de alto Sn se encontrou maioritariamente reservado à produção de objetos específicos (entre eles espelhos e sinos) devido às propriedades desta liga [3-5]. Os bronzes de alto Sn podem apresentar excelente refletividade, com propriedades mecânicas e de resistência à corrosão que os distinguem dos bronzes de composição clássica (com  $8\text{-}12 \text{ wt.}\% \text{ Sn}$ ) fazendo desta a liga de eleição para esses objetos.

Os bronzes de alto estanho não têm sido objeto de estudo recorrente e detalhado, sobretudo devido à sua maior raridade entre os achados arqueológicos de bronze. A maioria das investigações existentes acerca da degradação de bronzes com alto Sn tem-se centrado nos espelhos da Antiguidade Clássica e da China Antiga (com  $24\text{-}26 \text{ wt.}\% \text{ Sn}$  e c.  $8 \text{ wt.}\% \text{ Pb}$ ), onde é confirmada a significativa resistência à corrosão que estes materiais apresentam, sendo ainda possível, em alguns casos, verificar a manutenção de uma superfície refletora até aos nossos dias [6–8]. No entanto, apesar de o tipo de liga utilizada para a manufatura dos espelhos e dos sinos ser semelhante, o seu processamento metalúrgico podia diferir, contribuindo para acentuar as diferenças na sua degradação.

Neste sentido, a dissertação que aqui se apresenta incidirá no estudo de sinos, determinando tanto as suas características microestruturais como as de corrosão do material. Partindo de várias amostras de fragmentos arqueológicos de sinos provenientes de diferentes localizações no território português, períodos históricos e contextos arqueológicos, pretende-se perceber eventuais características próprias dessas condições, compreendendo melhor os seus processos de degradação. Para além do conjunto de amostras arqueológicas, serão também aqui estudados dois sinos pertencentes ao carrilhão da Torre Sul do Palácio Nacional de Mafra, que permitirão a comparação das características de corrosão destes sinos com as dos sinos arqueológicos. Com este trabalho pretende-se melhorar a compreensão da influência do teor de Sn nas características microestruturais e no modo de desenvolvimento da sua corrosão, tendo em conta o efeito do meio nessa alteração, permitindo no futuro ajustar melhor as práticas de conservação a este Património Cultural, tão central na vida de diferentes povos e que ainda hoje mantém muitas das suas características originais.

## 1.1. Sinos

Os sinos são instrumentos transversais a várias culturas e, ao longo da história, foram o grande meio de comunicação à distância, em tempo real e de utilização corrente [2, 9]. O primeiro uso destes instrumentos parece ter sido como amuleto, tendo sido usados para impressionar tanto homens como deuses. Foram também colocados em animais para os proteger de “espíritos malvados” e afastar predadores [1]. Os sinos podem ser encontrados em campanários, edifícios públicos ou até em navios, sendo utilizados para os mais diversos fins, entre eles a marcação do tempo, a realização de práticas rituais profanas ou religiosas e a marcação de momentos históricos da vida de uma comunidade, apelando à mobilização de todos para atividades administrativas, produtivas, festivas e de salvamento [10, 11]. Nestas funções o sino assume-se como agente para reunião de elementos do grupo, graças à sua singularidade sonora e colocação estratégica no espaço público.

Os primeiros desenvolvimentos do sino na Europa foram como instrumento de sinalização, inicialmente para a Igreja Católica e mais tarde, também para usos seculares [1]. A entrada do sino no meio católico observa-se no séc. V, quando o bispo Paolino di Nola (353-431) o introduz em contexto monástico como forma de reunir os monges e chamá-los para a oração. Desde então, o sino é um elemento fundamental da prática cristã, passando a ser utilizado durante o próprio culto, acreditando-se que os sinos acentuavam a ligação entre o sagrado e profano [11]. Foram também o mais importante regulador do tempo quotidiano na história, ordenando os tempos de trabalho e de descanso, informando das mortes e das festas, chamando e avisando [11, 12].

A importância e o relevo dos sinos, tanto nas suas funções religiosas como nas profanas, evoluiu paralelamente ao desenvolvimento e expansão da Igreja Católica [11, 13, 14]. Podemos, ainda hoje, observar a existência de campanários em construções românicas, posteriormente em catedrais góticas, com a forma já integrada no corpo arquitetónico das igrejas [11], até terem atingido o seu apogeu com o Barroco, quando assumiram também o papel icónico da opulência característica do período, com o surgimento de carrilhões complexos, tanto em número de sinos como em capacidade instrumental, capazes de reproduzirem composições musicais elaboradas e compostas especificamente para serem neles executadas [15].

Com o advento da Modernidade e o consequente desenvolvimento das sociedades urbanas e de novos meios tecnológicos, os sons dos sinos foram sendo substituídos por outro tipo de sons [10, 12], de carácter mais industrial e urbano, perdendo muitas das suas funções de controlo do tempo e de convocação geral. Mantiveram, contudo, o seu lado original ligado à tradição do culto. Esta perda de influência não foi, todavia, homogénea, já que nos meios

rurais ou nos meios urbanos de pequena e média dimensão, os sinos continuam a cumprir a sua missão inicial e a constituírem-se como símbolos de identidade e pertença das comunidades. O sino é ainda um símbolo do poder administrativo e da opulência da população que o detém, sendo um meio de afirmação de identidades que tem sido objeto constante de tensões políticas locais [10].

#### 1.1.1. Bronze campanil

A liga metálica ainda hoje utilizada no fabrico de sinos definiu-se na China no séc. V a.C., sendo a solução encontrada com as melhores características de resistência e ressonância, um bronze com quatro partes de Cu para uma de Sn [2, 16]. No entanto, na Europa, o bronze não foi desde sempre a liga de eleição para o fabrico de sinos. Durante a Alta Idade Média (séc. V a VI) foram produzidos sinos, de dimensões relativamente pequenas (14 – 30 cm de altura), em Fe, Cu, bronze e Fe revestido a bronze, sendo os sinos vazados inteiramente em bronze feitos apenas a partir do séc. IX [11]. Da leitura de alguns tratados como *De Diversis Artibus* de Teophilus (séc. XII), *De la Pirotechnia* de Biringuccio (séc. XVI), Enciclopédia de Diderot e d'Alambert (séc. XVIII) e no mais recente *Henley's Book of Recipes, Formulas and Processes* (séc. XX), é possível dizer-se que as ligas de eleição para a fundição sineira são bronzes de alto teor de Sn, tipicamente entre 20 e 25 wt.% de Sn, podendo no entanto apresentar valores mais baixos, até c. de 12 wt.% Sn [17–20]. Audy & Audy (2009) [23] verificaram variações no teor de Sn, tanto ao longo dos tempos como regionalmente, tendo sido observada em especial a diminuição do teor de Sn durante o período medieval no centro europeu [23]. Estas variações poderão dever-se a várias razões, entre elas, a disponibilidade de matérias-primas num dado local, à função e dimensão final do sino, às práticas e preferências de cada fundidor e ainda ao facto de a refundição de sinos ser uma prática comum que pode implicar alterações à composição da liga [1, 2, 16, 23]. Dada a ampla aplicação na fundição sineira da liga com 20-25 wt.% Sn, esta recebe o nome de bronze campanil. Podem surgir por vezes pequenas quantidades de chumbo, cerca de 1 wt.%, utilizado por tornar o metal mais maleável [21-23]. Segundo algumas fundições contemporâneas a composição do bronze campanil pode variar entre os 18 % e os 25 % de Sn de acordo com a dimensão do sino. Atualmente, os sinos de maiores dimensões apresentam valores próximos de 19 % de Sn enquanto os sinos de menores dimensões apresentam teores mais próximos dos 23 % de Sn [24].

A escolha do bronze de alto estanho para a manufatura de objetos específicos, como sinos e espelhos, está intimamente relacionada com as suas propriedades mecânicas, óticas e de resistência à corrosão [3, 4, 25]. Atualmente, o elevado custo e a dificuldade de acesso ao

estanho conduziram à sua substituição por outros metais, como o Ni, o Al, o Mn, entre outros, para a manufatura de objetos que tradicionalmente eram realizados em bronze com alto teor de Sn [3, 25, 26]. Não obstante, a indústria sineira manteve o seu caminho tradicional e continua a utilizar preferencialmente o bronze na produção dos seus sinos<sup>1</sup>.

#### 1.1.1.1. Características mecânicas e microestruturais

A adição de Sn ao Cu puro confere uma maior dureza, ductilidade e resistência mecânica à liga [25-30], pelo menos até 10 wt.% Sn [26, 30, 31]. A maioria dos objetos em bronze apresentam composições entre os 6 e os 10 wt.% de Sn, resultando frequentemente numa estrutura monofásica, composta inteiramente pela fase  $\alpha$  [22, 31]. A adição de teores mais elevados de Sn pode aumentar a fragilidade do objeto, devido à transformação eutectóide, que origina a presença de um microconstituente bifásico, o  $(\alpha+\delta)$  eutectóide, cuja fase  $\delta$ , mais rica em estanho, é mais dura e frágil do que a fase  $\alpha$  [21, 31].

Tratando-se o bronze campanil de um bronze de alto estanho (> 17 wt.% Sn) a sua microestrutura é composta por dois microconstituintes, a fase  $\alpha$  e a mistura eutectóide  $(\alpha+\delta)$  [16, 23, 30, 31]. As proporções relativas de cada fase variam de acordo com o teor de Sn e com a velocidade de arrefecimento [23]. Um arrefecimento lento pode levar à formação de estruturas dendríticas mais desenvolvidas e a uma baixa quantidade de porosidades internas, enquanto que um arrefecimento rápido aumenta a fração de eutectóide na microestrutura final [23]. Por outro lado, um bronze com 27 wt.% Sn apresentará uma

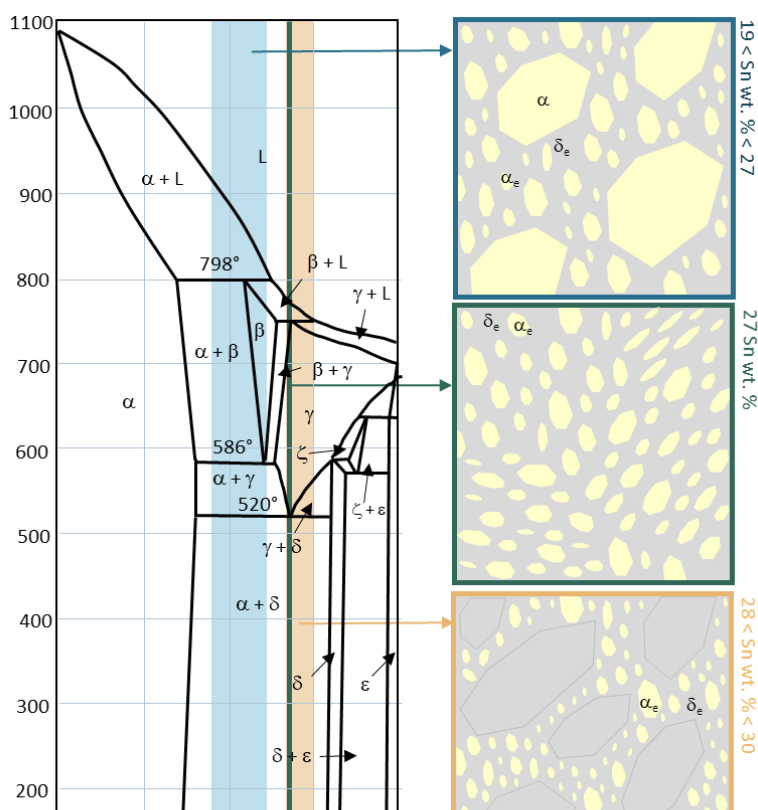


Figura 1.1 - Diagrama de fases para condições de recozimento [33] e esquemas das diferentes microestruturas possíveis para bronzes com alto teor de Sn.

<sup>1</sup> Informações acerca da técnica de fundição sineira e da sua evolução ao longo dos tempos encontram-se no Anexo I.

microestrutura distinta, com ausência da fase  $\alpha$  pró-eutectóide e a presença de uma microestrutura muito fina composta inteiramente pelo eutectóide. Bronzes com teores mais elevados de estanho (entre 27 e 33 wt.% Sn) apresentam ainda outro tipo de microestrutura, composta por grãos de fase  $\delta$  rodeados pelo eutectóide ( $\alpha+\delta$ ) (Fig. 1.1) [30, 32].

Tradicionalmente, o chumbo é adicionado para facilitar a fundição e ajustar as propriedades mecânicas dos bronzes [21, 33, 34]. Devido à baixa solubilidade do Pb em Cu [21, 34], este elemento é segregado para o líquido durante o arrefecimento e solidifica a baixas temperaturas na forma de glóbulos, cujas dimensões dependerão do teor original de Pb adicionado e da velocidade de arrefecimento [21, 34]. Estes glóbulos são, muitas vezes, os locais preferenciais para o desenvolvimento da corrosão, diminuindo assim a resistência à corrosão do objeto [35].

## 1.2. Corrosão

A corrosão de um objeto metálico é influenciada por diversos fatores, tanto intrínsecos como extrínsecos ao artefacto. A composição química da liga, o processo de manufatura do objeto (condicionante da sua microestrutura), eventuais defeitos no processamento da liga, são alguns dos fatores intrínsecos que terão uma influência muito significativa na corrosão [21, 35-37]. Os fatores extrínsecos são numerosos e podem tornar o estudo da corrosão bastante complexo. Entre eles, encontram-se, para além do efeito do tempo e das ações que decorreram durante o seu uso, o abandono, o enterramento e posterior descoberta, e todas as influências do meio em que se encontra, como o tipo de solo, a humidade e oxigénio disponibilizado, a composição química, o pH, a atividade microbiológica, etc. [36, 37].

### 1.2.1. Mecanismos de corrosão

O estudo da degradação das ligas de Cu tem sido um tópico relevante desde os anos 20 do séc. XX. Os primeiros trabalhos estão geralmente associados ao Cu puro [38-40], sendo frequentemente a discussão em torno da corrosão das ligas de Cu tratada simultaneamente. Desde então várias propostas têm sido colocadas para a corrosão dos bronzes, entre elas a destanificação e a descuprificação, consistindo na lixiviação preferencial do Sn e do Cu, respetivamente [41, 42]. Atualmente, tem-se verificado que o processo de destanificação não é o mais comum nos bronzes, ocorrendo apenas em circunstâncias ambientais específicas, sendo o processo de descuprificação o mais frequentemente reportado em diversos casos de estudo [34, 35, 43-47].



Em 1998, Robbiola *et al.* reformulam as propostas anteriores e descrevem o mecanismo de descuprificação em três etapas principais: (1) dissolução da liga e formação à superfície de uma camada passivante (conduzindo a uma morfologia do Tipo I) ou não passivante (Tipo II); (2) propagação da corrosão, controlada pela possibilidade de transporte de iões através da camada de corrosão previamente formada; (3) evolução da corrosão devido a alterações ambientais durante o tempo de enterramento [42].

De forma a quantificar a extensão do fenómeno de descuprificação, Robbiola *et al.* [42] compararam a razão Cu/Sn presente na liga inalterada e na camada de corrosão exterior, através da equação 1:

$$f_{Cu} = 1 - \frac{\left(\frac{X_{Cu,p}}{X_{Sn,p}}\right)}{\left(\frac{X_{Cu,a}}{X_{Sn,a}}\right)} \quad (\text{eq. 1})$$

Onde “p” se refere à camada exterior de corrosão e “a” à liga. De acordo com a eq. 1, quando  $f_{Cu} = 0$  o rácio de Cu/Sn da liga manteve-se na camada de corrosão. O cálculo deste fator em diversos objetos de bronze monofásicos submetidos a um meio pouco agressivo permitiu ao autor constatar que, nestes casos, o fator de descuprificação é praticamente constante  $f_{Cu} = 0,94 \pm 0,04$ , com tendência para diminuir para bronzes bifásicos [42].

A ocorrência de morfologias do Tipo I ou do Tipo II relaciona-se com o nível de agressividade do ambiente, estando o Tipo I relacionado com ambientes pouco agressivos, e o Tipo II com uma alta taxa de dissolução e ambientes mais agressivos. Ao observar ao microscópio ótico uma seção transversal de um artefacto com uma estrutura de corrosão de bronze de Tipo I, geralmente 2 camadas externas podem ser claramente distinguidas: (a) uma camada interna com colorações entre o vermelho e o laranja (quando observada sob luz polarizada), composta principalmente por óxidos de Cu[I] e (b) uma camada externa esverdeada, composta predominantemente por óxidos de Cu[II] [42, 48, 49]. A cor vermelha da camada interna é característica da cuprite [45, 49-51], sendo as cores mais alaranjadas provavelmente causadas pela mistura de cuprite e cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) em diferentes proporções ou, de cuprite com alguma substituição de iões de Cu pelos de Sn na sua rede cristalina, possivelmente com algum óxido de Sn[IV] hidratado [48, 49]. A cor esverdeada na camada externa é característica de espécies de Cu[II], como a malaquite  $[\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ , azurite  $[2\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2]$ , atacamite  $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$ , e brocantite  $[\text{Cu}_4(\text{SO}_4)(\text{OH})_6]$ , etc. [21, 28, 35, 42, 45]. A formação destas espécies básicas de Cu[II] está diretamente ligada à composição do solo onde o artefacto é enterrado e à sua interação com a cuprite formada anteriormente [21, 34]. Na interface liga/corrosão pode observar-se uma camada enriquecida em Sn, resultante da descuprificação da liga [42, 49]. O Tipo II é caracterizado pela presença de altos níveis de cloretos na interface camada interna/metal. Esta tipologia possui uma

estrutura de 3 camadas: uma camada interna com menor teor de Cu e maiores quantidades de Sn do que na liga, uma camada intermediária de cuprite, muitas vezes fragmentada, e uma camada exterior esverdeada com compostos de Cu[II] [42]. Outra diferença importante entre esses dois tipos, especialmente no que refere a artefactos culturais, é a preservação do limite da superfície original que, no Tipo I, permanece próximo da superfície, permitindo manter a leitura do objeto, enquanto que, no Tipo II, este já não existe, sendo impossível conhecer os limites do artefacto original [42].

#### **1.2.1.1. Bronzes com alto teor de estanho**

Os mecanismos de corrosão dos bronzes de alto estanho são semelhantes aos que ocorrem nos bronzes mais comuns. De acordo com vários estudos [7, 40, 52], a principal diferença entre a corrosão de bronzes e de bronzes de alto estanho é a velocidade a que eles corroem e a capacidade de formar camadas passivantes. O óxido cristalino mais comum encontrado em artefactos de Sn corroídos é a cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) [53, 54]. Este óxido é muito estável e tem a capacidade de formar uma camada passivante forte [42, 44]. Segundo Muller *et al.* [40], um teor de Sn mais alto ajuda a criar uma camada passivante mais espessa, rica em compostos de Sn, mais rapidamente. O comportamento passivante da camada de óxido de Sn formada em bronzes com alto teor de Sn é, portanto, mais eficiente [40, 48, 52]. No entanto, estes bronzes não podem ser considerados mais nobres [27, 40]. A energia livre de Gibbs de formação da cuprite (146 kJ/mol a 298 K) e de cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) (519 kJ/mol a 298 K) favorece a formação desta última. Porém, como a cassiterite é praticamente insolúvel em água, um bronze de alto Sn tenderá a formar uma espessa camada rica em  $\text{SnO}_2$  [27, 40, 55]. Assim, é possível concluir que um teor mais elevado de Sn diminui a taxa de corrosão, mas não impede a corrosão [40, 44, 52]. Vários estudos realizados em espelhos arqueológicos chineses e romanos [7, 21, 56, 57] confirmaram a alta estabilidade destas ligas.

#### **1.2.1.2. Formações de cobre redepositado**

Uma característica particular observada em vários artefactos em bronze de alto Sn são formações de Cu redepositado [58-61]. Várias razões foram discutidas para a formação destas características, incluindo a manutenção de baixos níveis de oxigénio no ambiente durante o enterramento [58, 59] e a má mistura do Cu e do Sn durante a fundição [59, 62]. Este fenómeno nunca foi visto em bronzes modernos, sugerindo um processo cineticamente lento ou condições ambientais específicas [59]. O mecanismo de formação mais comumente referido é um fenómeno de redeposição da corrosão, semelhante ao processo de

deszincificação [59, 60], onde a corrosão preferencial do Sn leva à redeposição de Cu metálico em espaços preexistentes [57, 59, 60]. Bosi *et al.* [59] propuseram três classificações para estas formações com base na sua morfologia e mecanismo de formação. As de Tipo A, que podem ser de forma irregular substituindo pseudomorficamente outras fases; as de Tipo B, que apresentam uma forma globular; e as de Tipo C, que apresentam grandes dimensões e formato irregular, com microestrutura geminada. De acordo com Wang [60], o Tipo A é resultado de um processo de destanificação que causa a dissolução seletiva de estanho deixando para trás o cobre residual que permanece *in situ* causando a aparência pseudomórfica, enquanto o fenómeno de redeposição de corrosão deve ser considerado para os outros tipos [60].

## 2. Parte experimental

### 2.1. Amostras

Quatro amostras de fragmentos arqueológicos de bronzes de alto estanho e duas amostras de sinos não arqueológicos foram selecionadas para estudar a sua corrosão a longo termo. Os artefactos arqueológicos são de 4 origens e contextos diferentes, todos em território português, fornecendo dados de um amplo período de tempo, compreendido entre os séculos XIII e XIX<sup>2</sup> (Fig. 2.1.):

- **Coruche**: Sino medieval fraturado, datado de 1287, pertencente à Igreja de S. Pedro de Coruche (Santarém) [2, 63].

- **Tarouca 80**: Fragmento de um sino encontrado num poço de fundição sineira datado dos séc. XIII-XIV, pertencente ao Mosteiro de S. João de Tarouca (Viseu) [2].

- **L'Ócean 04**: Fragmento de um bronze de alto estanho, provavelmente de um sino, do navio almirante L'Ócean que naufragou na Batalha de Lagos a 19 de agosto de 1759 durante a Guerra dos Sete Anos, após ter sido incendiado (Algarve) [64, 65].

- **Famalicão IMR 2009-22**: Fragmento proveniente de um poço de fundição sineira provisório dos séc. XVIII-XIX, pertencente à Igreja/Mosteiro de S. Silvestre de Requião em Vila Nova de Famalicão (Braga) [66].



Figura 2.1 - Mapa de Portugal com identificação da origem das amostras arqueológicas estudadas e respectivas fotografias dos locais de origem e das amostras selecionadas.

<sup>2</sup> Mais informações sobre a origem e contexto de cada amostra presentes no Anexo II.

As amostras não arqueológicas são provenientes do carrilhão da Torre Sul do Palácio Nacional de Mafra (PNM) (Fig. 2.2)<sup>2</sup>:

- **Mafra 01**: Amostra retirada do sino Nº1, localizado no lado Poente do 1º piso da Torre Sul. Trata-se de um sino de grandes dimensões com 2457 mm de diâmetro na boca e 9800 kg.

- **Mafra 46**: Amostra retirada de uma zona de fratura perto do ombro do sino Nº 46, que tem 211 mm de diâmetro na boca e 8 kg, tratando-se, portanto, de um sino relativamente pequeno.

Sempre que possível foram mantidas as nomenclaturas dadas pelos arqueólogos responsáveis por cada escavação de forma a facilitar o cruzamento de informações com os mesmos e a manter a identificação de cada fragmento. Quanto à identificação das amostras provenientes do PNM mantiveram-se os números originais de cada sino. Nos casos omissos de uma identificação prévia os fragmentos foram identificados com o local de origem e um número.

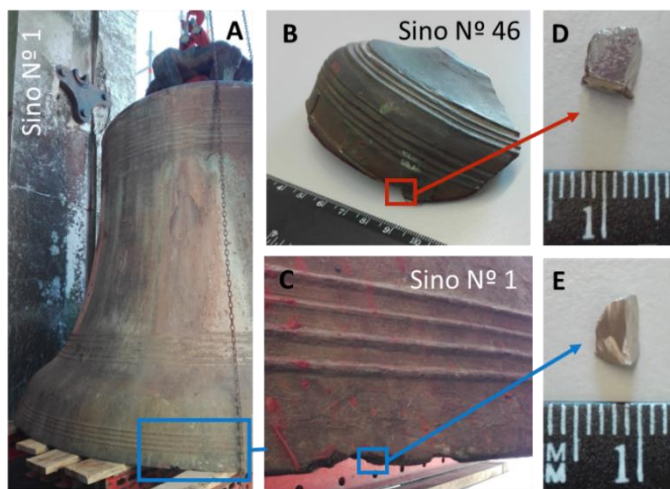


Figura 2.2 - Sino Nº 1 do carrilhão da Torre Sul do PNM (A). Local de amostragem no sino Nº46 (B). Local de amostragem no sino Nº1 (C). Amostras Mafra 46 (D) e Mafra 01 (E).

## 2.2. Procedimento

Após o registo fotográfico de todos os fragmentos, procedeu-se à seleção das amostras a analisar com base na sua representatividade, na possibilidade de amostragem e na presença de material metálico no interior, permitindo tanto a caracterização microestrutural do metal como o estudo da corrosão. Seguidamente, foram retiradas pequenas secções transversais de cada fragmento arqueológico usando uma serra de ourives e, no caso das amostras do PNM usando um Dremel® com um disco de corte diamantado. Seguiu-se uma preparação metalográfica convencional, em que as amostras foram montadas usando resina acrílica e desbastadas com papéis abrasivos de SiC de granulometrias sucessivamente menores e polidas com uma suspensão de diamante de 1 µm e ¼ µm. Após a preparação, as amostras foram analisadas por OM, SEM-EDS e micro-espectroscopia Raman. As características e condições de aquisição de dados de cada equipamento utilizado encontram-se no Anexo III.

### 3. Apresentação e Discussão de Resultados

#### 3.1. Metalografia

Numa primeira abordagem, as observações por microscopia ótica (OM) permitiram verificar que todas as amostras possuem características microestruturais congruentes com o diagrama de fases para condições de recozimento (equilíbrio metaestável) para ligas com teores de Sn superiores a 17 wt.%. Como se pode observar na figura 3.1., as microestruturas mais comuns observadas são maioritariamente compostas por grãos de fase  $\alpha$  (de coloração amarelada), mais rica em Cu, circunscritos pela mistura eutectóide ( $\alpha+\delta$ ). Todas as microestruturas apresentam características típicas de estruturas de vazamento, como estruturas dendríticas, porosidades e ausência de maclas, estas normalmente associadas a processos termo-mecânicos realizados após a fundição.

Nas amostras provenientes de Tarouca e do sino 01 do PNM, é praticamente apenas visível a mistura eutectóide ( $\alpha+\delta$ ), o que indica uma composição mais aproximada da composição eutectóide, posteriormente confirmada pelas análises por SEM-EDS (Tabela 3.1). Em várias amostras puderam também ser visualizadas porosidades de diferentes dimensões associadas às regiões do produto eutectóide, o último microconstituente a solidificar durante o processo de arrefecimento. No fragmento de Tarouca, a distribuição das porosidades observadas parece seguir uma estrutura dendrítica pré-existente, provavelmente da fase sólida  $\gamma$ , formada antes da transformação eutectóide ( $\gamma \rightarrow \alpha+\delta$ ), sugerida também pelas diferentes orientações apresentadas por este microconstituente.

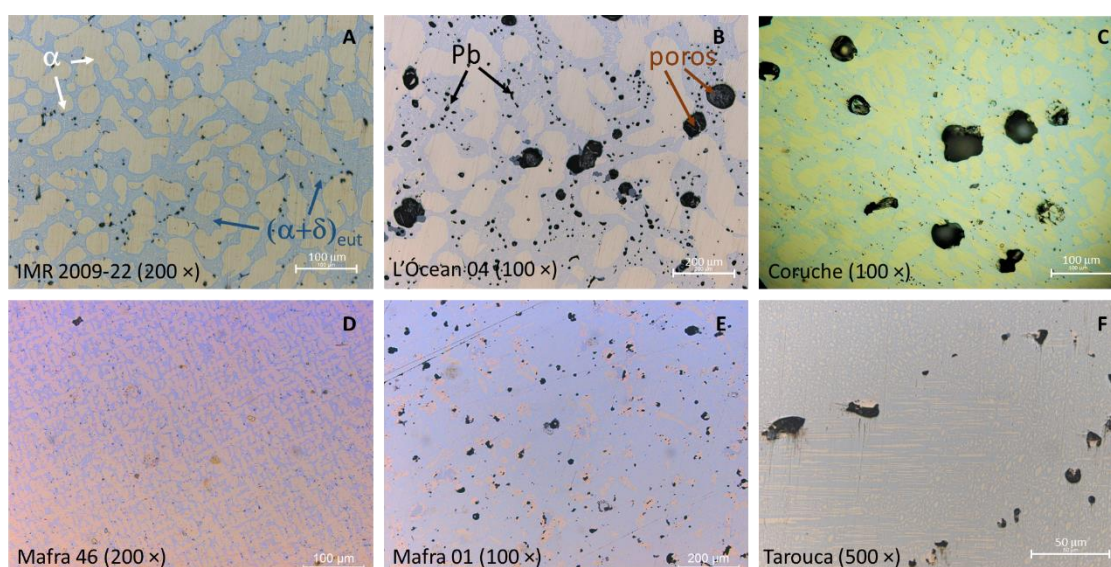


Figura 3.1 – Fotografias OM-BF das microestruturas das amostras analisadas.

Localmente, podem ser observados alguns glóbulos de Pb como, por exemplo, na microestrutura do L'Ócean (Fig. 3.1). Devido à imiscibilidade do Pb com o Cu, este tende a formar glóbulos dispersos pela microestrutura, normalmente associados ao eutectóide, nas últimas zonas a solidificar, devido ao baixo ponto de fusão deste elemento [21, 33, 34].

As análises realizadas por SEM-EDS a todas as amostras (Tabela 3.1), permitiram constatar que todos os fragmentos apresentam composições compreendidas entre os 19 e os 27 wt.% Sn com baixos teores de Pb (< 3 wt.%). Estes valores são coerentes com as microestruturas respetivas de cada amostra e permitem constatar que todos os fragmentos são efetivamente de bronzes de alto teor de Sn.

*Tabela 3.1 - Composição das amostras analisadas. Dados obtidos por SEM-EDS (n.d. – não detetado).*

<b>Amostra</b>	<b>Atribuição</b>	<b>Cu (wt.%)</b>	<b>Sn (wt.%)</b>	<b>Pb (wt.%)</b>
L'Ócean 04	séc. XVIII	79,3	19,4	1,3
Mafra 46	séc. XVIII	80,4	19,5	0,1
Coruche	1287	75,6	21,3	3,0
IMR 2009-22	séc. XVIII-XIX	78,3	21,8	< 1,0
Mafra 01	séc. XVIII	71,9	26,8	1,3
Tarouca 80	séc. XVIII-XIV	72,7	27,3	n.d.

Várias razões podem justificar as diferenças composicionais entre os sinos analisados, desde a disponibilidade de matérias-primas até a diferenças na prática de cada fundidor. Seria expectável, devido às propriedades mecânicas dos bronzes com maior teor de Sn - cuja adição ao Cu aumenta a dureza ao bronze, mas também a sua fragilidade devido à presença de grandes quantidades de fase  $\delta$  [3, 21] - que os sinos de maiores dimensões apresentassem teores mais baixos de Sn do que os de menores dimensões. No entanto, tal não se verificou nas amostras retiradas dos sinos do PNM. Sabe-se que a relação entre as características microestruturais e a frequência do som emitido, quando percutido, pode ser traçada através da influência da dureza do material na velocidade de propagação do som num sólido, recorrendo ao módulo de Young [63, 67]. Estudos anteriores demonstraram variações significativas neste módulo elástico devido à formação da fase  $\delta$  em bronzes com mais de 15 wt.% Sn [32]. Trabalhos empíricos permitiram concluir que o controlo da velocidade de arrefecimento pode influenciar significativamente a afinação do sino [3], devido às alterações que esta pode causar na microestrutura e, consequentemente, na dureza do bronze [32, 63]. Sabe-se também que o aumento no teor de Sn contribui para a capacidade de reverberação do sino [63]. Assim sendo, e tendo em conta que ambos os sinos analisados pertencem ao carrilhão fundido por Witlockx (à época o melhor fundidor de carrilhões na Europa),



levanta-se a possibilidade de a diferença de teor de Sn estar relacionada com o controlo da afinação do sino e do seu tempo de reverberação.

O sino medieval de Tarouca apresenta valores invulgarmente elevados de Sn na sua composição, podendo estes ser resultado de se tratar de um vestígio de fundição ou de ser um fragmento refundido de um sino anterior.

Bronzes de alto Sn apresentam maiores quantidades de fase  $\delta$  na sua microestrutura, variando tanto com a composição da liga como com a velocidade de arrefecimento [30, 32]. Na Fig. 3.2 representa-se graficamente o efeito do teor de Sn na percentagem da fase  $\delta$  em ligas binárias de Cu-Sn à temperatura ambiente. São apresentadas 3 condições de arrefecimento: fundição em molde, fundição em areia e recozimento. As linhas representadas foram baseadas em diagramas de fases empíricos propostos pelo *Centre Technique des Industries de la Fonderie* [68]. A quantificação da fase  $\delta$  presente nas microestruturas das amostras foi realizada com o software ImageJ® com base nas imagens obtidas por OM-BF.

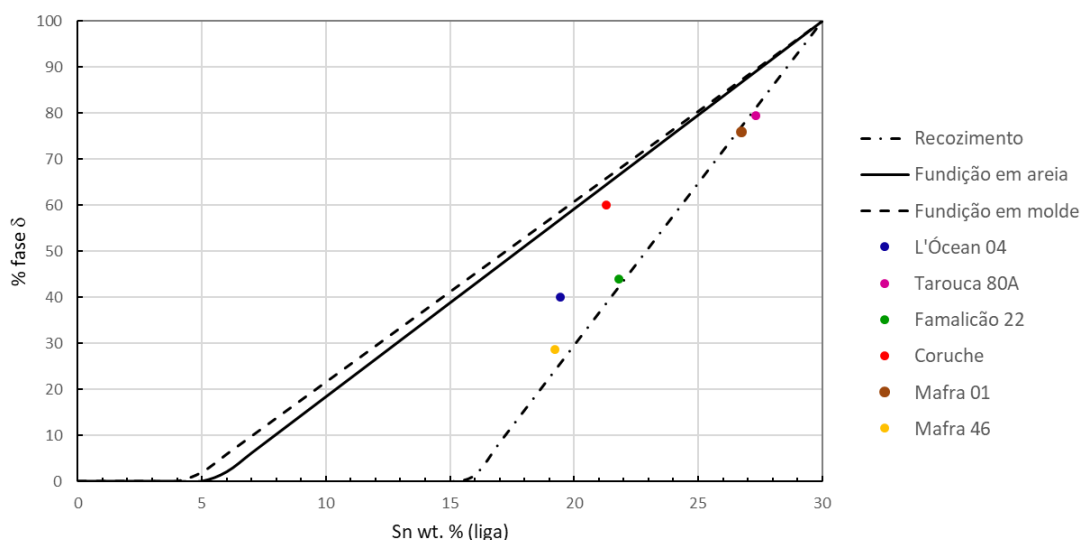


Figura 3.2 - Representação gráfica da correspondência entre a composição teórica da liga para diferentes condições de fundição e a percentagem da fase  $\delta$  na microestrutura. Resultados experimentais da percentagem da fase  $\delta$  de cada amostra.

A percentagem de fase  $\delta$  presente nas amostras analisadas encontra-se dentro dos valores esperados para a composição e técnica de fabrico de sinos. O sino de Coruche exhibe a estrutura menos recozida, indicando um arrefecimento mais rápido, coerente com as possibilidades técnicas do período medieval. Os fragmentos de Tarouca e Famalicão foram encontrados em poços de fundição, abrindo a possibilidade de serem vestígios de fundição, o que pode justificar o facto de ambos apresentarem características de um processo de arrefecimento mais lento quando comparadas com a microestrutura do sino de Coruche. Ambas as amostras do PNM apresentam características de um arrefecimento lento, o que,



pelo facto de se saber que a microestrutura afetaria a qualidade sonora do sino final e a sua afinação [3], poderá ter sido propositado. Como o fragmento de L'Ócean se encontrava a bordo do navio quando este ardeu, a sua microestrutura deverá ter sofrido alterações significativas devido ao calor.

### 3.2. Corrosão

Observações ao OM de todas as amostras permitiram a visualização de estruturas de corrosão estratificadas. Estas podem ser primeiramente descritas como duas camadas distinguíveis pelo método de precipitação: (1) uma camada externa composta por produtos de corrosão resultantes da lixiviação dos elementos metálicos, posteriormente depositados à superfície e, (2) uma camada interna resultante da precipitação *in situ* dos produtos de corrosão, sem uma alteração morfológica significativa da microestrutura original (alterações pseudomórficas).

Focando na camada exterior (1), esta pode ser dividida em duas subcamadas: (1a) mais superficial, com coloração esverdeada, característica de produtos de Cu[II] que constituem a maioria desta subcamada e (1b) uma subcamada mais interna com cores (sob luz polarizada) entre o vermelho, normalmente causado pela presença de quantidades elevadas de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), e o laranja, provavelmente devido a compostos intermédios de Cu-Sn [49]. A camada interna (2) pode também ser dividida em duas subcamadas: (2a) a subcamada mais próxima da superfície, que apresenta a corrosão preferencial da fase  $\alpha$ , rica em Cu, e a sua transformação pseudomórfica maioritariamente em cuprite, permanecendo a fase  $\delta$  sem sinais de corrosão; e uma subcamada (2b) mais profunda e com a corrosão preferencial da fase  $\delta$ , mais rica em Sn, sem a oxidação da fase  $\alpha$ , e com a associação da redeposição de Cu metálico em poros, fissuras pré-existent e limites de grão (Fig. 3.3). Apesar das características semelhantes entre as amostras, foram observadas diferentes estruturas de corrosão, sendo que nem todas apresentam todas as camadas acima descritas.

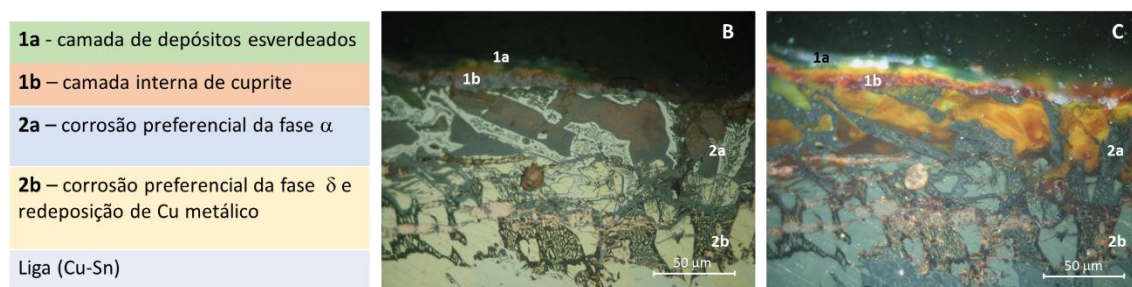


Figura 3.3 - Representação esquemática das diferentes camadas observadas. Imagem OM BF da secção transversal de Coruche (B) e respetiva imagem OM-PL (C), ambas com ampliação de 500  $\times$ .

### 3.2.1. Camadas de deposição externas

As camadas de deposição externas (1a e 1b) resultam sobretudo da oxidação do Cu em cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) depositada *ex situ* (1b) e da sua subsequente oxidação noutros produtos de Cu[III] através da interação com o meio (1a) [38, 48].

Estas camadas são muito suscetíveis a alterações no meio e encontram-se regularmente fragmentadas ou mesmo ausentes. Habitualmente estas camadas englobam em si vários elementos do meio em que o objeto se encontrava e são frequentemente removidas durante o manuseamento dos objetos. Na amostra do L'Ócéan é visível a incorporação de areias na subcamada

mais externa (1a)

(Fig. 3.4) e, na

amostra de Tarouca

(Fig. 3.5), a

subcamada 1a não

está presente. Esta

inexistência pode ser

resultado de possíveis procedimentos de limpeza realizados após a escavação, causando o destacamento desses produtos de corrosão. Esta amostra apresenta ainda um vazio macroscópico ( $> 3 \text{ mm } \varnothing$ ) perto do centro da secção transversal. Nas superfícies próximas a este vazio, a camada de cuprite (1b) é bem desenvolvida e a camada verde (1a) só aparece dispersa na superfície, indicando a manutenção de baixos níveis de oxigénio que impediram uma oxidação mais profunda da cuprite.

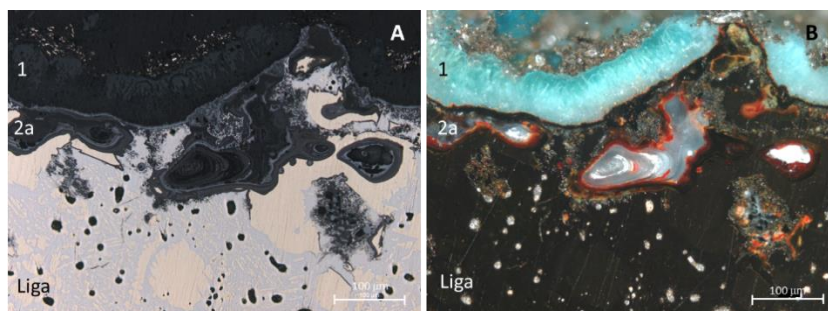


Figura 3.4 - Secção transversal do fragmento L'Ócéan 04. Imagem OM-BF (A) e respetiva imagem OM-PL (B), com ampliação de  $200\times$ .

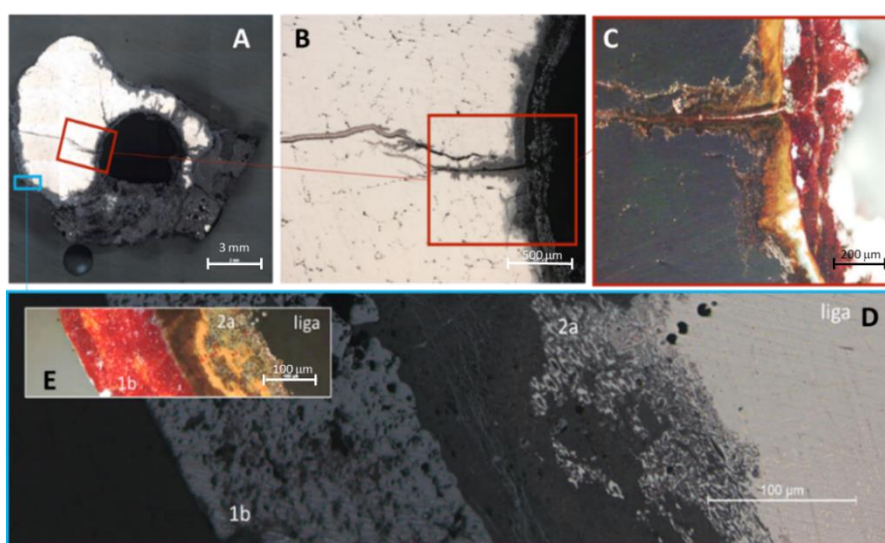


Figura 3.5 - Fotografias OM da secção transversal do fragmento Tarouca 80A. OM-BF (A). Fissura iniciada no vazio macroscópico, OM-BF, com ampliação de  $50\times$  (B), OM-PL da área assinalada em B, com ampliação de  $100\times$  (C). OM-BF da subcamada externa, com ampliação de  $200\times$  (1b) e da subcamada interna (2a) (D). Imagem de OM-PL correspondente (E).

Nas amostras do PNM, as camadas exteriores de corrosão apresentam uma subcamada relativamente espessa entre o metal e a subcamada 1b (Fig. 3.6). Através de análises pontuais por SEM-EDS (Fig. 3.6-C) foi possível verificar que esta camada transparente (sob luz polarizada) contém Cu e Cl. Após a quantificação por EDS obteve-se o rácio Cl/Cu = 1,05 (at./at.) indicando que esta camada deverá ser composta por nantoquite (CuCl), o cloreto responsável pela conhecida “doença dos bronzes”<sup>3</sup> [70]. Devido à proximidade do PNM com o mar e à localização do sino na Torre - um ponto elevado e com exposição ao vento e à chuva – a presença de cloretos em quantidades significativas é natural. Análises por SEM-EDS, realizadas no CENIMAT a pedido da conservadora-restauradora responsável na obra (Dr.<sup>a</sup> Daniela Pinto), demonstraram a presença de valores elevados de Ca e S na camada 1a. O Ca poderá ter origem na pedra calcária que constitui a própria torre, e o S na atmosfera marítima. A presença desta camada, possivelmente rica em sulfatos de cálcio, poderá ser a razão para o não desenvolvimento da doença dos bronzes, mantendo o objeto relativamente protegido (sob condições mais anaeróbicas), mas não evitando a contaminação com cloretos que vão gradualmente incrementando a camada de nantoquite observada.

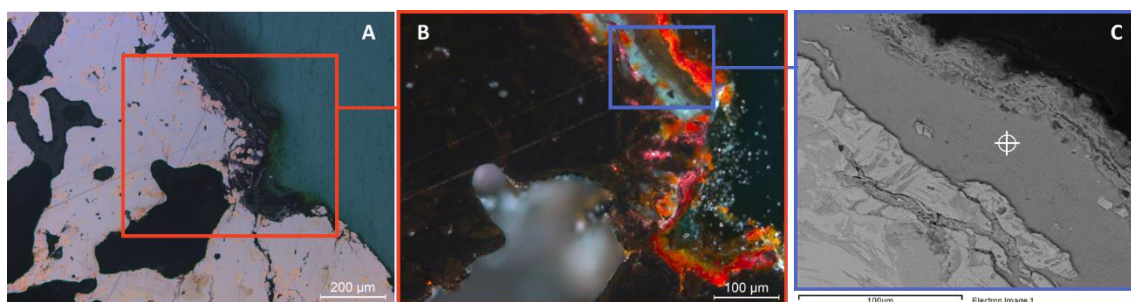


Figura 3.6 - Imagem OM-BF da amostra Maфра 01, com ampliação de  $100\times$  (A). OM-PL da área assinalada na imagem anterior, com ampliação de  $200\times$  (B). Imagem BSE SEM da área assinalada na figura B (C).

Quanto ao limite da superfície original, é possível observar que as amostras do L'Ócean e de Famalicão não o preservam. Tal poderá ser resultado do processo de corrosão, da exposição a ambientes muito agressivos ou do destacamento das camadas externas durante o enterramento, escavação ou manuseamento. Na amostra de Tarouca, o limite original da superfície é ainda conservado na interface entre as camadas de corrosão interna (2) e externa (1), e no sino de Coruche o limite é visto próximo da superfície, indicando, para estes dois casos, uma estrutura de corrosão Tipo I descrita por Robbiola *et al.* [42].

<sup>3</sup> Segundo Scott [69], a doença dos bronzes pode ser definida como o processo de interação de espécies contendo cloretos presentes na pátina do bronze com a humidade e o ar, produzindo cloretos básicos de cobre, volumosos e capazes de perturbar a superfície levando à desfiguração do objeto.



Numa das faces da amostra de Famalicão, observa-se que a camada 1b já oxidou e apresenta a tonalidade esverdeada característica da camada 1a. Na subcamada 2a é visível a transformação de produtos de corrosão laranja em produtos esverdeados (Figura 3.7-B), demonstrando a oxidação gradual da cuprite em compostos de Cu[II]. Esta transformação ocorre, mas mantém-se uma estrutura “fantasma” mineralizada da fase  $\alpha$  original com a manutenção da fase  $\delta$  inalterada, sugerindo a ocorrência de uma transformação pseudomórfica [71].

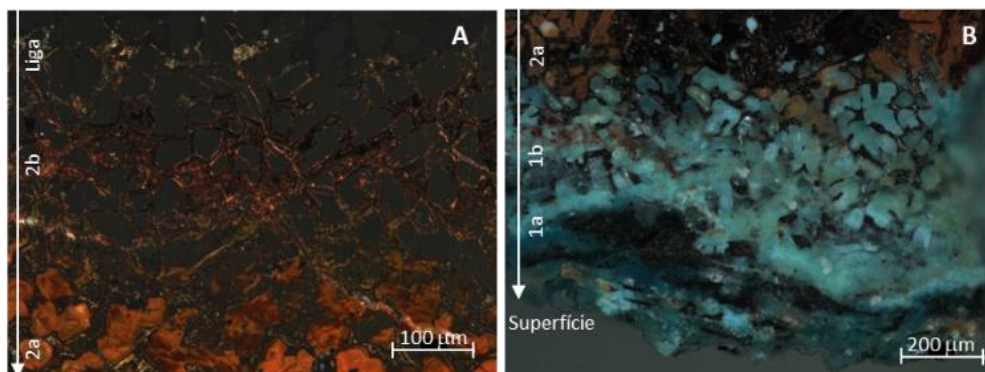


Figura 3.7 - Imagens OM-PL da secção transversal do fragmento de Famalicão IMR 2009-22, com ampliação de 100  $\times$ .

Com o objetivo de esclarecer o mecanismo de corrosão destes materiais, foram realizadas análises pontuais por SEM-EDS em grãos da fase  $\alpha$ , na liga e na subcamada 2a, regiões não oxidadas e oxidadas, respetivamente. A análise da secção transversal da amostra de Famalicão, revelou uma elevada diminuição da razão Cu/Sn (de 10,7 para 1,0 at./at.) entre estas regiões. Este processo de perda de Cu por lixiviação preferencial é atribuído ao mecanismo de “descuprificação” [42]. O cálculo do fator de descuprificação

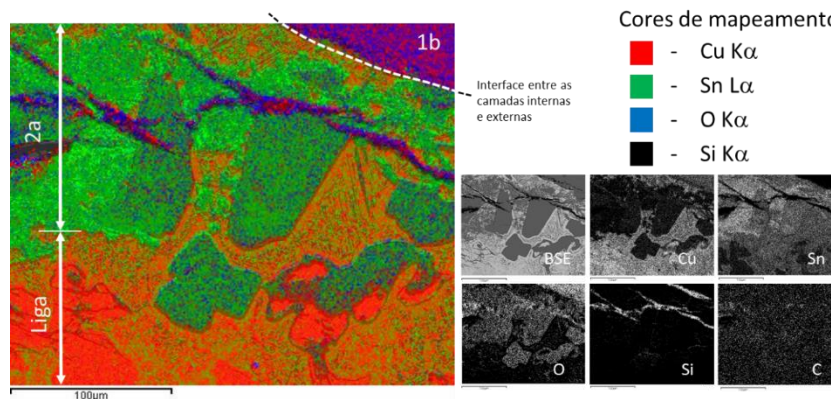


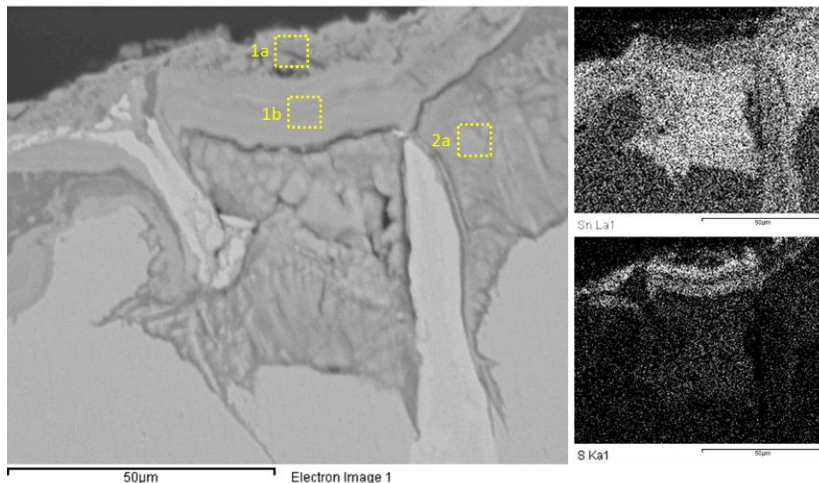
Figura 3.8 - Mapeamento elemental por SEM-EDS de uma área próxima da superfície superior da secção transversal do fragmento IMR 2009-22.

definido por L. Robbiola *et al.* [42], aplicado aos dados medidos na fase  $\alpha$ , resultou num valor de 0,90, que se encontra dentro daqueles previstos por Robbiola *et al.* A extensão da descuprificação é visível nos mapeamentos elementares de raios-X da secção transversal de Famalicão (Fig. 3.8), mostrando uma superfície enriquecida em Sn e a deposição *ex situ* de produtos de corrosão de Cu, tanto nas fissuras como na camada externa de corrosão (1b). A

maior parte do Cu metálico redepositado em fissuras aparece já oxidado, principalmente em cuprite. Além do oxigênio, o SEM-EDS revela que as pátinas possuem pequenas quantidades de Cl (c. de 0,20 at.%).

Cálculos semelhantes realizados na amostra L'Ócean permitem verificar uma elevada taxa de lixiviação de Cu e a contaminação com espécies tipicamente marinhas. As relações atômicas de Cu/Sn nas três subcamadas (assinaladas na Fig. 3.9) são 43,3/1,4 (1a), 24,0/9,6 (1b) e 8,0/14,5 (2a), respectivamente.

Comparando os valores da camada interna (2a) com os valores das subcamadas exteriores (1a e 1b), é visível um aumento significativo do teor de Cu do interior



*Figura 3.9 - Imagem BSE-SEM das camadas de corrosão da seção transversal do L'Ócean 04 e mapas elementares de raios-X para Sn-Lα e S-Kα.*

para o exterior. Este aumento pode ser explicado por uma descuprificação substancial na camada interna e a conversão gradual de Cu[I], na subcamada 2a, para compostos de Cu[II] formando a camada externa (1a) e concentrando os compostos de Sn na camada interna. Observações detalhadas da superfície do objeto mostram regiões onde a camada externa foi completamente destacada. Esta perda das camadas externas impediu o desenvolvimento de camadas mais espessas de corrosão no objeto. As baixas concentrações de Cl observadas na estrutura de corrosão do sino do L'Ócean dever-se-ão à lixiviação mais rápida dos cloretos na água do mar.

Na camada mais próxima da superfície foram encontrados alguns contaminantes do mar (Fig. 3.9, área marcada como 1a), nomeadamente: S (5,4 at.%) > Si (4,2 at.%) > Al (4,1 at.%) > Mg (1,4 at.%) > K (0,7 at.%) > Cl (0,6 at.%). O alto teor de S nesta camada superficial deve estar relacionado com a formação de produtos básicos de sulfato de Cu[II].

### 3.2.2. Corrosão interna

#### 3.2.2.1. Subcamada 2a

Na subcamada de corrosão interna 2a, observa-se a corrosão preferencial da fase α, permanecendo a fase δ aparentemente inalterada. A observação detalhada deste fenómeno de corrosão (Figura 3.10) permite ver que, na fase α, a corrosão avança ao longo dos limites de grão (corrosão intergranular) e progride gradualmente para o interior (corrosão transgranular)

com alguns desenvolvimentos ao longo de certas direções cristalográficas preferenciais nos grãos da fase  $\alpha$ .

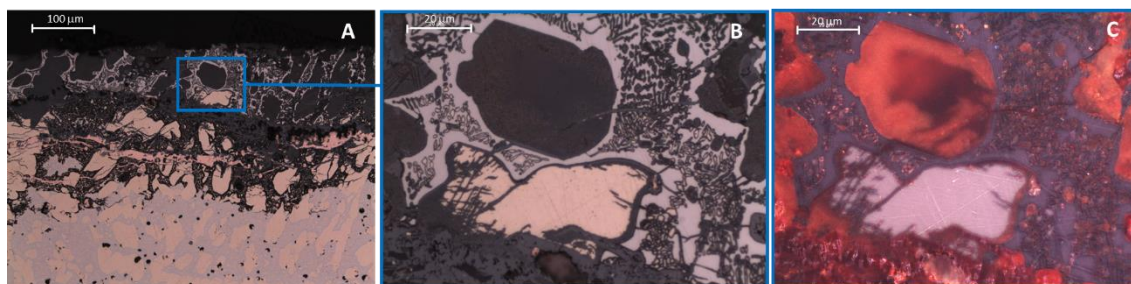


Figura 3.10 - Imagem OM-BF da amostra de Coruche, ampliação de  $200\times$  (A). Imagem OM-BF da área assinalada na imagem anterior (B) e respetiva imagem OM-PL (C), ambas com ampliação de  $1000\times$ .

A oxidação preferencial da fase  $\alpha$  é justificável pela formação do óxido de Sn[IV], cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ). Este óxido de Sn é muito comum, muito estável e tem a capacidade de formar uma camada de passivação que favorece a imunidade da fase  $\delta$  [53, 72] e, portanto, desenvolvendo-se apenas a corrosão da fase rica em Cu. De acordo com o diagrama de Pourbaix para Cu/Sn/ $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ , a cassiterite é o óxido mais estável numa ampla gama de ambientes [44] e sua formação é termodinamicamente favorável em quase todas as condições naturais, sendo as únicas exceções condições extremas de pH.

A análise pontual por SEM-EDS realizada no fragmento de Famalicão, do óxido de Cu depositado num poro da subcamada 2a (região menos afetada por outros contaminantes do solo), proporcionou a razão atômica Cu/O aproximada de 0,47. Esta relação aponta para a formação de cuprite ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ), confirmando a oxidação preferencial do Cu para cuprite nestas regiões internas (subcamada 2a). Análises elementares realizadas por SEM-EDS ao longo de uma reta num grão da fase  $\alpha$  corroído da subcamada 2a da mesma amostra (Figura 3.11), mostra uma clara flutuação das razões Cu/Sn durante a oxidação pseudomórfica dos grãos de Cu. Estas flutuações podem ser interpretadas como o resultado de variações periódicas na lixiviação de espécies de Cu e Sn durante a progressão da corrosão no grão, devido a alterações nas condições do solo, como o pH e a concentração de contaminantes. David Scott [71, 73] sugere que este tipo de estruturas bandeadas podem ser explicadas por um fenómeno de Liesegang, associado a um ciclo de supersaturação-depleção de nucleação, e que é mais pronunciado na presença de espécies químicas específicas, como óxidos de Sn hidratados ( $\text{SnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), que são conhecidos por formar compostos semelhantes a um gel amorfo [74].



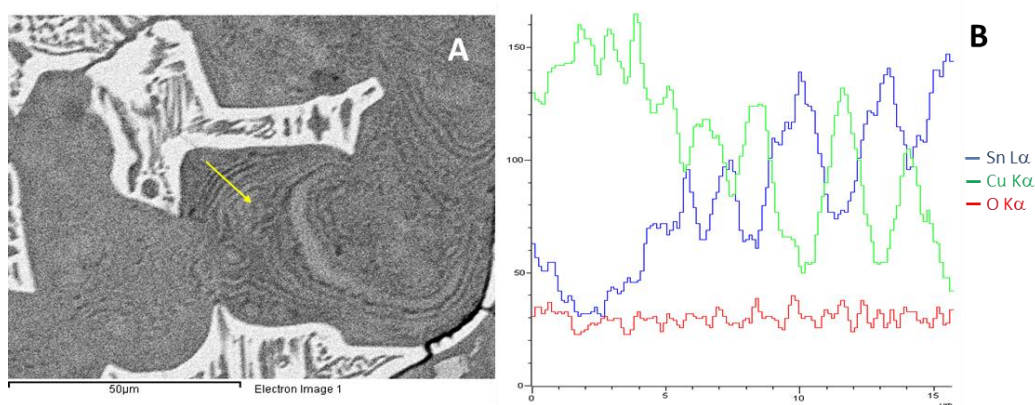


Figura 3.11 - Imagem BSE-SEM (A) e gráfico da análise linear por EDS da corrosão periódica em grãos primários de  $\alpha$  da amostra de Famalicão (B). A linha de análise está marcada a amarelo na imagem A.

Em meios mais agressivos, as estruturas apresentadas podem variar um pouco. Na amostra do L'Ócean, a subcamada 2a apresenta grandes vazios (até 70 μm), atribuídos à corrosão. Estes vazios encontram-se revestidos com uma fina camada de cuprite, depositada *in situ*, e estão preenchidos com contaminantes (Fig. 3.4). A presença de grandes vazios associados a uma fina camada interna de depósitos sugere uma alta taxa de dissolução de material do bronze, especialmente da fase  $\alpha$ . Entre as camadas 1 e 2, é observada uma camada fina e escura (observações OM-PL) perto da superfície. Esta pode ser consequência de uma maior concentração de produtos de corrosão do Sn, devido à sua maior estabilidade química e insolubilidade, comparativamente aos sais de Cu. O facto de este artefacto ter estado em contexto marinho submerso por mais de dois séculos, pode ser uma justificação para a alta taxa de dissolução observada.

A subcamada 2a também se pode formar fora de contexto arqueológico, mas em menor extensão, provavelmente devido à constante alteração do meio ambiente. Este fenómeno de corrosão foi observado na amostra Mafra 46 (Figura 3.12).

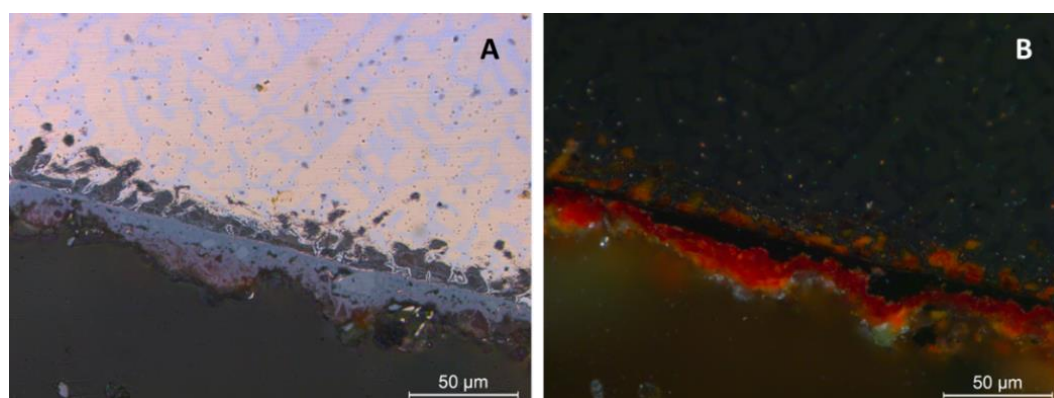


Figura 3.12 - Imagem OM-BF da secção transversal da amostra Mafra 46 com ampliação de 500 ×, onde se observa a existência da subcamada 2a (A). Respetiva imagem OM-PL demonstrando a deposição *in situ* de produtos de Cu[I] (B).

### 3.2.2.2. Subcamada 2b

Nas regiões mais internas das amostras, subcamadas 2b, as observações de OM mostram características distintas das camadas mais próximas da superfície (subcamadas 2a). Aqui, a corrosão preferencial da fase rica em Sn com a subsequente redeposição de Cu metálico nas fissuras pré-existentes, poros e ao longo dos limites de grão da fase  $\alpha$  (Figura 3.13), parecem ser o mecanismo preferencial ocorrido. A análise pontual por SEM-EDS executada sobre o material metálico depositado em fissuras e pequenos poros, associada à subcamada 2b (Figura 3.13), indica um teor de Cu de 99,1 wt. %, o que confirma um Cu quase puro redepositado.

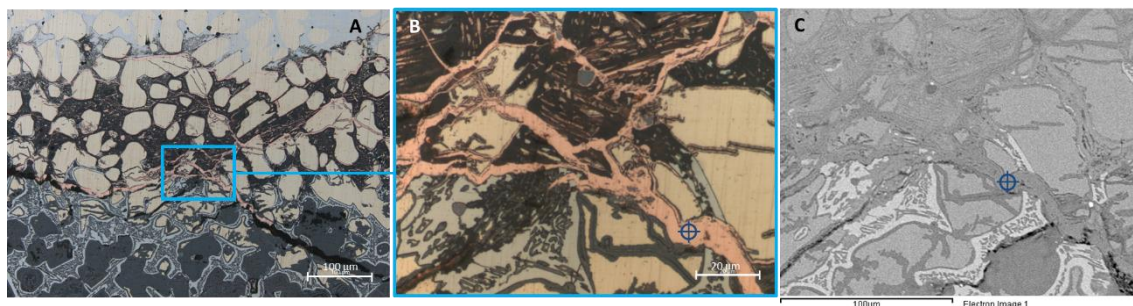


Figura 3.13 - Imagem OM-BF da secção transversal de Famalicão IMR 2009-22, com ampliação de 200  $\times$ . (A) Imagem OM-BF da área assinalada na figura anterior, com ampliação 500  $\times$  (B). Imagem BSE-SEM respetiva (C). O local analisado está assinalado nas imagens B e C.

Este fenómeno de corrosão é visível na subcamada de corrosão interna 2b, nas amostras de Famalicão e Coruche, ocorrendo também, em fissuras e vazios preexistentes nas amostras de Tarouca e Mafra 01. Imagens detalhadas de uma região de fissuras internas de Tarouca (Figura 3.14) mostram uma banda contínua de redeposição de Cu (cor rosa em imagens OM-BF) rodeada por uma fina camada de fase  $\delta$  corroída (cor preta). Na amostra proveniente do PNM, este mecanismo de corrosão apenas é observado muito pontualmente, numa região com fissuras iniciadas em porosidades de grandes dimensões.

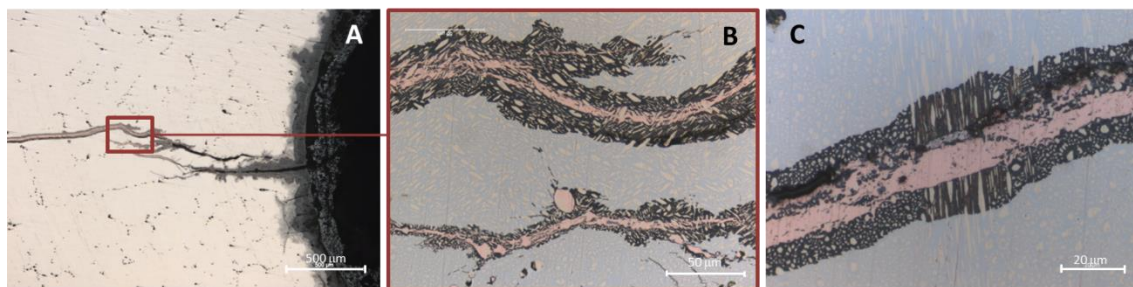


Figura 3.14 - OM-BF da região de corrosão nas fissuras iniciadas na superfície interna da secção transversal do fragmento do sino de Tarouca, com ampliação de 50  $\times$  (A). Imagem correspondente à região assinalada na imagem anterior, com ampliação de 500  $\times$  (B); outra fissura, com ampliação de 1000  $\times$  (C).



Como referido anteriormente, o mecanismo de redeposição de Cu observado em bronzes é semelhante ao processo de deszincificação em latões [57, 59, 75], onde ocorre a lixiviação preferencial do Zn deixando uma área rica em Cu, porosa e menos resistente, próxima da superfície [75, 76]. Em bronzes, este fenómeno é explicado pela oxidação do Sn em condições de baixo potencial de oxigénio (relacionada com baixas concentrações locais de oxigénio) [44, 58-60, 72]. O mecanismo proposto para esta evolução é baseado na oxidação do Sn acompanhada pela oxidação do Cu, porém, como as espécies oxidadas de Cu são instáveis a baixos potenciais eletroquímicos, este processo é seguido por uma precipitação com redução para Cu metálico nos espaços próximos disponíveis [57, 59, 60]. A oxidação do Sn sugere assim uma condição interna de menor potencial de oxigénio, alta o suficiente para oxidar o Sn, mas não o suficiente para oxidar o Cu e passivar eficientemente a fase  $\delta$  (mais rica em Sn), não protegendo, portanto, os grãos da fase  $\delta$  da corrosão completa.

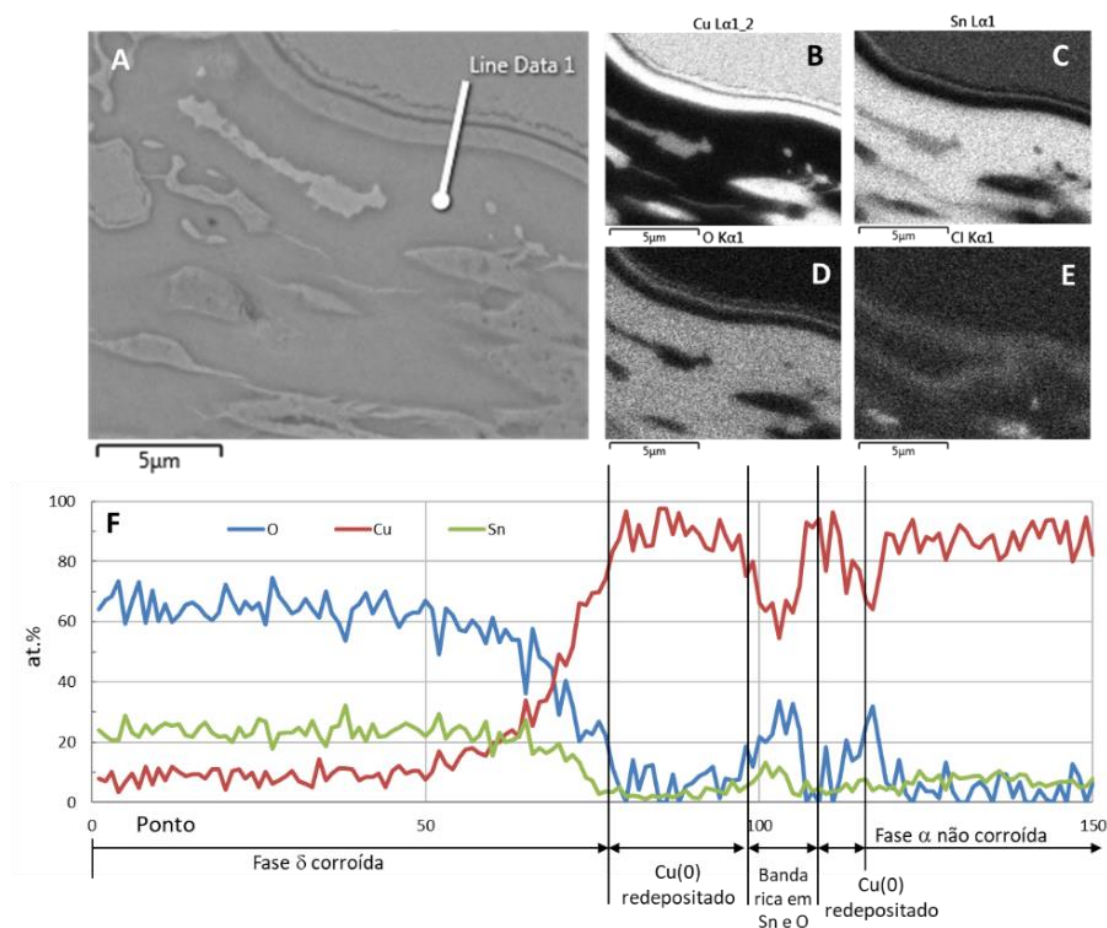
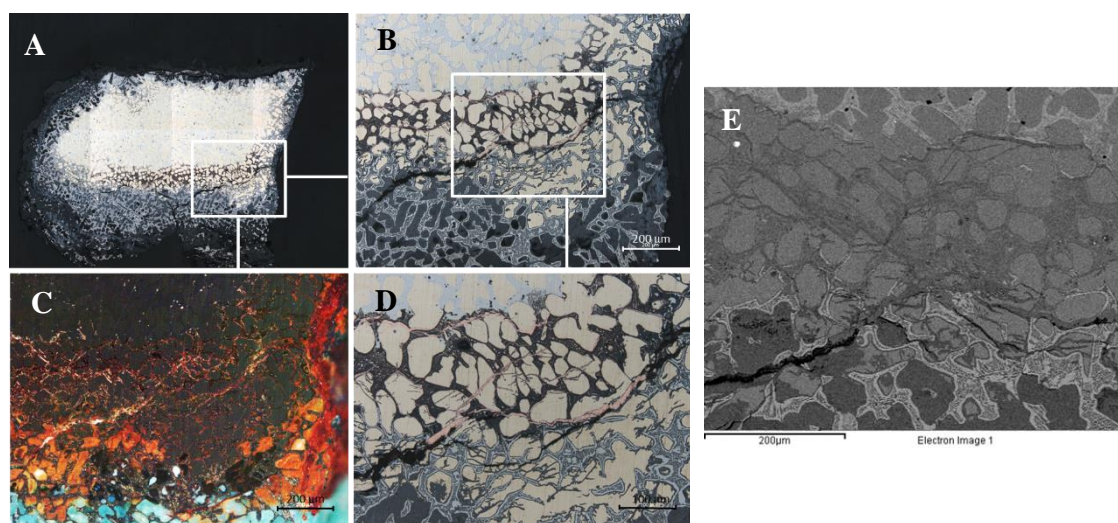


Figura 3.15 - Imagem BSE (A) e correspondentes mapeamentos elementares de raios X por SEM-FIB (B) a (E). Gráfico da quantificação ao longo da linha de análise para os elementos Cu, Sn e O (normalizados a 100%) na seção transversal do sino de Famalicão (F). O mapeamento foi realizado com 150 pts com tempo de aquisição de 10 s por ponto.

Os resultados apresentados no gráfico da fig.3.15, juntamente com os mapeamentos elementares, evidenciam a existência de duas bandas metálicas de Cu e de uma banda

intermediária rica em Sn e O na fronteira entre a fase  $\alpha$  e o  $\delta$  eutectóide. A banda de Cu mais espessa provavelmente está relacionada com o Cu redepositado por oxidação selectiva da fase  $\delta$ . As outras duas bandas, mais estreitas, próximas do grão  $\alpha$ , devem ser o resultado da oxidação de Sn do grão da fase  $\alpha$ , por segregação de Sn (espécies iónicas) para o limite de grão e a sua precipitação na forma oxidada, deixando para trás uma banda empobrecida em Sn (mais rica em Cu) que foi parcialmente oxidada.

Nas amostras de Famalicão e Coruche, as corrosões preferenciais de fase  $\alpha$  e da fase  $\delta$  podem ser observadas simultaneamente. As observações ao OM dos fragmentos de Famalicão (Fig. 3.16) e de Coruche apresentam, na parte superior, a corrosão preferencial da fase  $\alpha$  e, na parte mais interna, a corrosão preferencial da fase  $\delta$ . O desenvolvimento da subcamada 2b pode ser resultado de variações nas condições do solo ou da formação de uma camada de corrosão relativamente espessa que dificulte a difusão de espécies iónicas. Para que tal seja possível pressupõe-se um ambiente pouco agressivo que tenha permitido a conservação das camadas externas de corrosão.



*Figura 3.16 - Imagem de OM- BF da seção transversal da amostra IMR 2009-22 (A). Imagens OM-BF da corrosão na parte inferior das imagens da seção transversal, com ampliação de  $100\times$  (B) e de  $200\times$  (D). Imagem OM-PL da área da imagem B (C). Imagem SEM-BSE da corrosão interna, camada 2 (E).*

Semelhantemente, na amostra de Tarouca ambos os mecanismos de corrosão foram observados, porém terão ocorrido na sequência inversa (Figura 3.17). A estrutura de corrosão pseudomórfica que esta amostra apresenta sugere que inicialmente terá sofrido a corrosão preferencial da fase  $\delta$  e só depois a corrosão preferencial da fase  $\alpha$ , podendo a última ter ocorrido após a escavação quando o objeto esteve exposto a ambientes mais arejados.

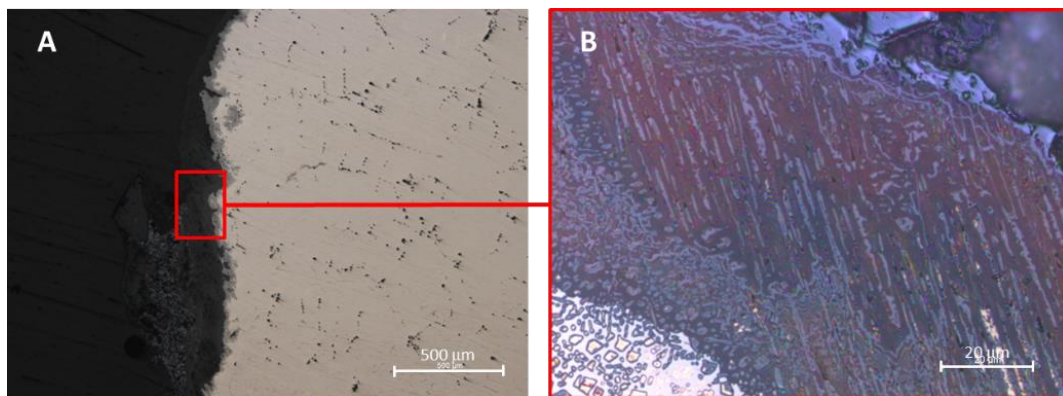


Figura 3.17 - Imagem OM-BF da secção transversal de Tarouca, com ampliação de  $50\times$  (A). Imagem OM-BF da área assinalada, com ampliação de  $1000\times$  (B).

As estruturas de corrosão com duas subcamadas internas observadas na superfície inferior de Famalicão (área assinalada na Fig. 3.16-A) e na amostra de Coruche não são comumente observadas em estruturas de corrosão de bronze. Até onde sabemos, uma evidência clara deste tipo de subcamada interna (2b) (fase  $\delta$  corroída e  $\alpha$  não alterada) foi registrada apenas em bronzes com alto teor de estanho [44, 57, 60, 72].

O  $f_{Cu}$  na fase  $\delta$  foi calculado recorrendo às razões Cu/Sn da fase  $\delta$  corroída e não corroída, nas subcamadas 2b das amostras de Tarouca e de Famalicão, por serem as que apresentam áreas de análise suficientes para as quantificações por SEM-EDS com a mínima interferência dos elementos presentes nas fases da vizinhança. Das medições obteve-se o valor  $f_{Cu} = 82 \pm 0,2$  para as amostras analisadas. Este valor é coerente com as conclusões retiradas por Robbiola et al. para bronzes bifásicos [42], indicando que há uma menor lixiviação do Cu na fase  $\delta$ .

### 3.2.3. Identificação de produtos de corrosão na subcamada 2b

Com o objetivo de caracterizar as espécies oxidadas de Sn formadas pela corrosão preferencial da fase  $\delta$  na subcamada 2b e de compreender a razão pela qual os compostos de Sn nesta camada não têm a capacidade de formar uma camada passivante, foram realizadas análises detalhadas por SEM-EDS às amostras de Famalicão e Tarouca e por SEM-FIB e micro-espectroscopia Raman à amostra de Famalicão, por ser esta a que apresenta esta tipologia de corrosão mais desenvolvida.

A análise por SEM-EDS da fase  $\delta$  corroída na subcamada 2b de Famalicão mostra a presença de Cu ( $<13,6$  at.%). Assumindo que o Cu está na forma metálica, a relação atômica O/Sn é de  $4,03 \pm 0,05$  at./at. Se se presumir que alguns átomos de Cu são incorporados na estrutura do óxido de Sn, essa relação diminui para  $2,37 \pm 0,15$  at./at.. A mesma análise foi realizada na fase  $\delta$  oxidada da amostra de Tarouca, resultando na razão atômica O/Sn de

4,1 at./at. O teor de Cu no local analisado foi de 12,1 at.%. Mais uma vez, assumindo que os átomos de Cu estão incorporados na estrutura do óxido, essa proporção cai para 2,4. Em ambas as amostras, os rácios obtidos sugerem a formação de um óxido de  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_2$ . Considerando o excesso estequiométrico de O, em ambos os casos, o composto formado é provavelmente hidratado, com origem natural ou devido à preparação metalográfica da amostra. Assim, para melhor identificar a razão atômica O/Sn do óxido de Sn formado nestas subcamadas, a amostra de Famalicão foi submetida a uma operação de secagem (60 °C durante 24 horas em estufa ventilada).

Após a secagem da amostra de Famalicão, foi realizada uma análise linear por EDS (com o Zeiss Auriga CrossBeam SEM) na subcamada 2b (Fig. 3.15). A linha EDS, iniciada na fase  $\delta$  oxidada e cruzando o limite com um grão vizinho da fase  $\alpha$ , permitiu calcular a razão atômica O/Sn no lado da fase  $\delta$  oxidada. O valor obtido foi de  $2,8 \pm 0,5$  at./at. O conteúdo de Cu na mesma faixa foi de  $8,7 \pm 0,5$  %. Assumindo que os átomos de Cu estão incorporados na estrutura do óxido, essa relação desce para  $2,05 \pm 0,40$  at./at.. Ignorando a presença de outras espécies detetadas em baixas quantidades, como Cl e S, este valor também sugere a oxidação da fase  $\delta$  em óxido de Sn com átomos de Cu incorporados na sua estrutura. Comparando-se a relação O/Sn obtida antes e após a secagem da amostra, é possível confirmar que não há diferenças significativas entre os dois, indicando que, se a água estiver presente, esta se encontra incorporada principalmente na estrutura mineral e a sua presença não deverá ser uma consequência da preparação metalográfica.

A Figura 3.18 mostra o espectro de dispersão Raman e um mapeamento por Raman para a o número de onda correspondente à intensidade máxima de registada no comprimento de onda de 532 nm. A área selecionada encontra-se numa região próxima de um grão da fase  $\alpha$ , uma vez que esses grãos estão circundados por uma camada contínua e mais espessa de fase  $\delta$  oxidada. O espectro Raman obtido mostra um pico intenso e amplo a  $621\text{ cm}^{-1}$  na intensidade máxima de vibração e um pico secundário a  $276\text{ cm}^{-1}$ . Uma pesquisa por todos os espectros Raman para minerais que incluíssem Sn, Cu, O, Cl e H na IMA Database of Mineral Properties / Projeto RRUFF [77] não permitiu a identificação de um espectro único que se ajustasse claramente ao espectro obtido. No entanto, há uma estreita coincidência do deslocamento de Raman para os principais picos com os da cassiterite mineral (RUFF, ID R040017). Os desvios observados entre ambos os espectros poderão ser causados pela incorporação de alguns iões de Cu na estrutura do tipo cassiterite. Estruturas com Sn e Cu foram também observadas por outros autores, numa investigação sobre espelhos chineses [57], que detetaram na sua superfície um óxido misto de Cu e Sn com composição:  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_2$ , onde  $x \approx 0,16$ . Noutro estudo, Wang [78] identificou, na superfície de espelhos



chineses negros, nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-x}(\text{Cu, Fe, Pb, Si})_x\text{O}_2$ . Ambos os óxidos identificados nestes estudos sugerem uma estrutura próxima da cassiterite. Os resultados atuais de SEM-EDS do fragmento de Famalicão também sugerem um óxido  $(\text{Sn}_{1-x}\text{Cu}_x)\text{O}_2$  onde  $x = 0,26 \pm 0,06$ . A detecção de algumas quantidades de Cl ( $1,64 \pm 1,04$  at.%) e de S ( $1,07 \pm 0,96$  at.%) na zona analisada poderiam apontar para uma composição mais complexa. A imagem Raman numa frequência fixa para o principal modo de vibração encontrado ( $621\text{ cm}^{-1}$ ) evidencia a dimensão policristalina das partículas de óxido de estanho.

Os desvios observados no espectro Raman obtido podem também sofrer a influência da hidratação do óxido formado, sendo o presente espectro muito semelhante ao adquirido para um produto de Sn castanho observado numa solda de Sn corroída na superfície de um fragmento de um vaso Kyathos (amostra K4), identificado pelos autores como  $\text{SnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ [49].

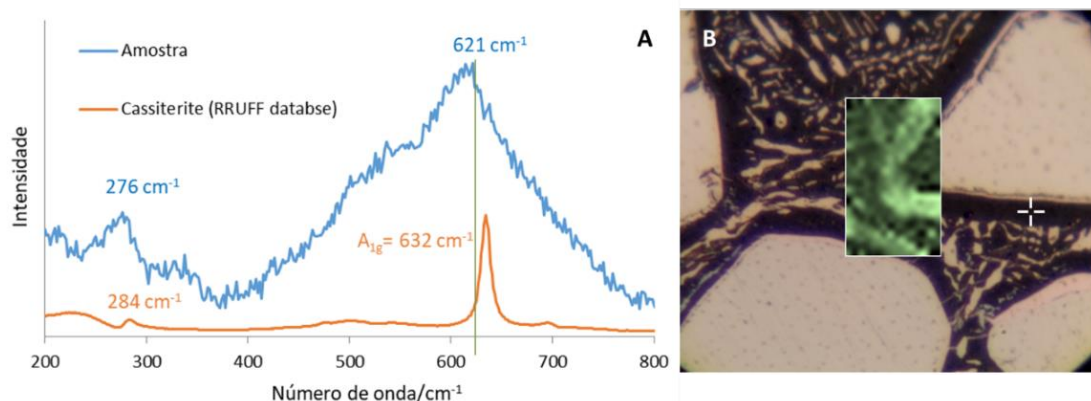


Figura 3.18 - Espectro de Raman da zona assinalada na imagem (A) e mapeamento de imagem (caixa inserida na imagem de OM) a uma frequência fixa de  $621\text{ cm}^{-1}$  para a região de fase  $\delta$  oxidada na subcamada 2b observada na secção transversal do fragmento do sino de Famalicão (B).

A presença de iões de Cu na estrutura da cassiterite pode explicar a menor eficiência de passivação da fase rica em Sn observada a menores potenciais de oxigénio, uma vez que essa incorporação resulta necessariamente numa estrutura cristalina mais imperfeita, facilitando a difusão do oxigénio para o metal inalterado (Fig. 3.15). A incorporação desses iões pode ser causada pela menor taxa de lixiviação das espécies de Cu formadas nas subcamadas 2b.

### 3.3. Discussão final

Tendo em conta as diferenças de arejamento estabelecidas durante o enterramento, é possível definir, à partida, duas condições de corrosão: Condição A, em ambientes arejados, que levam à corrosão preferencial da fase  $\alpha$  e à passivação da fase  $\delta$ , mais rica em Sn; Condição B, em ambientes pouco arejados, apresentando a corrosão preferencial da fase  $\delta$  com redeposição de Cu metálico, permanecendo a fase  $\alpha$  intacta. Por outro lado, como as

propriedades e a composição química dos solos podem mudar com o tempo [36, 74] e consequentemente causar variações do potencial de oxigénio disponível, estruturas originalmente da Condição A poderão evoluir para estruturas típicas da Condição B e vice-versa. Assim, com base na análise das amostras e das suas características de corrosão, quatro condições diferentes podem ser descritas. Na Figura 3.19, é mostrado um esquema com as possíveis evoluções e com as microestruturas resultantes. O esquema tenta resumir os diferentes padrões observados e é, portanto, de grande relevância para interpretações futuras de estratigrafias de corrosão em bronzes.

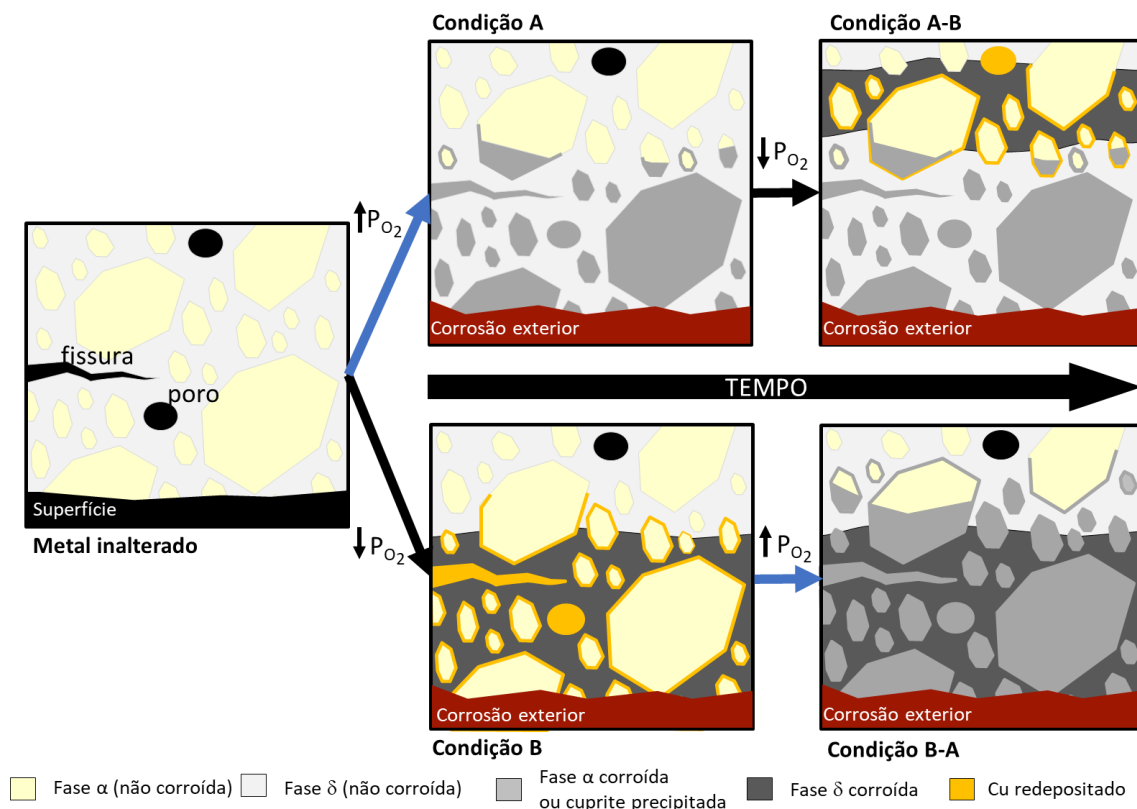


Figura 3.19 - Representações esquemáticas da microestrutura de um bronze antes da corrosão, consistindo nas fases  $\alpha$  e  $\delta$  e apresentando alguns vazios e fissuras, e a sua corrosão interna após exposição a diferentes condições: **Condição A** (correspondente à corrosão sob maior potencial de oxigénio), **Condição B** (sob baixos potenciais de oxigénio), após a transição da condição A para B (**Condição A-B**) e após a transição das condições B para A (**Condição B-A**).



## 4. Conclusões

Através das análises elementares e microestruturais concretizadas no presente estudo, foi possível confirmar a utilização de bronzes de alto teor de Sn como ligas de eleição para o fabrico de sinos, assim como, verificar divergências nas características microestruturais entre estes materiais e os bronzes comuns.

Um objetivo central do presente estudo era o de esclarecer os diferentes padrões de corrosão observados em artefactos arqueológicos de bronzes de alto estanho e inferir sobre as suas condições de formação. A corrosão a longo termo das amostras estudadas levou à definição de um conjunto de 4 estruturas de corrosão e 2 fenómenos de corrosão distintos: a corrosão preferencial da fase  $\alpha$ , que surge em ambientes mais arejados e a corrosão preferencial em fase  $\delta$  associada à redeposição de Cu metálico em ambientes mais anaeróbicos. Ambos os fenómenos podem ocorrer num mesmo objeto, devido a modificações ambientais durante o tempo de enterramento ou devido à corrosão a longo termo em ambientes pouco agressivos. Foi também possível concluir que a descuprificação é o principal fenómeno de corrosão que ocorre nesses materiais, tanto na fase  $\alpha$  como na  $\delta$ .

A observação detalhada das subcamadas 2b evidenciou dois mecanismos distintos para as formações de Cu redepositado que aí se observam: um relacionado com a redeposição do Cu após a oxidação da fase  $\delta$ , observado próximo do limite do grão da fase  $\delta$  preexistente e, outro, resultado da oxidação e segregação do Sn (espécies iónicas) na borda dos grãos de fase  $\alpha$  e da sua precipitação na forma de óxido, deixando uma banda rica em Cu parcialmente oxidado.

A caracterização dos diferentes produtos de corrosão confirmou a formação de cuprite onde a corrosão da fase  $\alpha$  é visível, isto é, nas subcamadas 1b e 2a. Os produtos de corrosão formados na subcamada 1a mostram uma forte influência da composição do meio, levando à formação de diferentes espécies de Cu[II], frequentemente misturadas com elementos do solo. Uma estrutura do tipo da cassiterite foi identificada como principal produto de corrosão de Sn a ser formada em áreas de corrosão preferencial da fase  $\delta$  (subcamada 2b). Os resultados micro-Raman mostraram um pequeno desvio na energia do pico mais intenso da cassiterite, que pode ser causado pela incorporação de alguns átomos de Cu na estrutura do óxido de Sn[IV], sendo que o alargamento do pico pode ser um resultado, da hidratação e da maior desordem na estrutura. A presença de iões de Cu na estrutura parece ser a causa da menor eficiência de passivação da fase  $\delta$  em ambientes mais anaeróbicos.

Por fim, a comparação das estruturas de corrosão dos bronzes arqueológicos com as estratigrafias das amostras do PNM permitiu constatar que as condições definidas no presente



trabalho também ocorrem fora de contexto arqueológico. A principal diferença observada dever-se-á à natureza das camadas de deposição externas, estando presente em ambas as amostras do PNM uma camada espessa de CuCl que não foi encontrada em nenhum fragmento arqueológico analisado e que pode ser justificada pela proximidade do PNM ao mar.

## 5. Referências

- [1] P. Price, 'Bell (i)', *The New Grove Dictionary of Music and Musicians*, vol. 1. Oxford University Press, 2001.
- [2] L. Sebastian, *História da Fundição Sineira em Portugal*. Coruche: Museu Municipal de Coruche, 2008.
- [3] H. Bagot, 'The Bell - Where do we stand today?', presented at the Fifth International Congress on Sound and Vibration, Adelaide, 1997.
- [4] N. Meeks, '6 - Patination phenomena on Roman and Chinese high-tin bronze mirrors and other artefacts', in *Metal Plating and Patination*, S. L. Niece and P. Craddock, Eds. Butterworth-Heinemann, 1993, pp. 63–84.
- [5] A. Giumlia-Mair, 'Tin rich layers on ancient copper based objects', *Surf. Eng.*, vol. 21, no. 5–6, pp. 359–367, 2005.
- [6] G. M. Ingo, P. Plescia, E. Angelini, C. Riccucci, and T. De Caro, 'Bronze roman mirrors: the secret of brightness', *Appl. Phys. A*, vol. 83, pp. 611–615, 2006.
- [7] G. M. Ingo, E. Angelini, T. De Caro, G. Bultrini, and A. Mezzi, 'Combined use of XPS and SEM+EDS for the study of surface microchemical structure of archaeological bronze Roman mirrors', *Surf. Interface Anal.*, vol. 36, pp. 871–875, 2004.
- [8] G. M. Ingo, T. De Caro, C. Riccucci, and S. Khosroff, 'Uncommon corrosion phenomena of archaeological bronze alloys', *Appl. Phys. A*, vol. 83, pp. 581–588, 2006.
- [9] F. Correia de Oliveira, *ABCedário do Cristianismo*. Lisboa: Público, 2000.
- [10] P. F. da Costa, 'Sons do Tempo: usos sociais e simbólicos do sino na cultura popular', in *Subsídios para a História da Fundição Sineira em Portugal - Do sino medieval da Igreja de São Pedro de Coruche à atualidade*, Coruche: Museu Municipal de Coruche, 2008.
- [11] J. H. Arnold and C. Goodson, 'Resounding community: the History and Meaning of Medieval Church Bells', *Viator*, vol. 43, no. 1, pp. 99–130, 2012.
- [12] A. P. Gonçalves, A. Diogo, J. Duarte, and M. Santos, 'Tradição Sineira: entro o tangível e o intangível', *Rev. MEMORIAMEDIA*, vol. 2, 2017.
- [13] *Archivo Popular*. 1839.
- [14] M. Carvalho, 'Os carrilhões de Mafra: estudo e caracterização acústica dos sinos', Master Thesis, Faculdade de Ciências Sociais e Humanas- Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.
- [15] R. T. Paula, 'O «som brônzeo» da morte: Poder e liturgia fúnebre a partir da torre sineira da Santa Igreja Patriarcal de Lisboa (1730-69)', *Rev. Port. Musicol.*, vol. 5, no. 1, pp. 93–116, 2018.
- [16] A. Vazdirvanidis and G. Pantazopoulos, 'Metallographic Study of Great Anthony Historical Bronze Bells of Apostle Andrew Skete in Mount Athos, Greece', *Met. Microstruct Anal*, vol. 6, pp. 340–351, 2017.
- [17] Theophilus, *On Divers Arts - The Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking and Metalwork*. New York: Dover, 1979.
- [18] Diderot and d'Alambert, 'Bell casting', *The Encyclopedia of Diderot & d'Alambert Collaborative Translation Project*, vol. 5. Michigan Publishing, 2010.
- [19] V. Biringuccio, *The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio*. New York: The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1943.
- [20] G. Hiscox, Ed., *Henley's Twentieth Century Book of Recipes, Formulas and Processes*. New York, 1914.
- [21] G. M. Ingo *et al.*, 'Large scale investigation of chemical composition, structure and corrosion mechanism of bronze archaeological artefacts from Mediterranean basin', *Appl. Phys. A*, vol. 83, pp. 513–520, 2006.
- [22] D. A. Scott, *Metallography and Microstructure of Ancient and Historic Metals*. Los Angeles: The Getty Conservation Institute, 1991.

- [23] J. Audy and K. Audy, 'Analysis of Bell materials: Tin Bronzes', *China Foundry*, vol. 58, no. 1, pp. 199–204, 2009.
- [24] 'Bell Glossary', *Verdin - Bells & Clocks*. [Online]. Available: <http://www.verdin.com/info/bell-glossary.php>. [Accessed: 15-May-2018].
- [25] K. N. Strafford, R. Newell, K. Audy, and J. Audy, 'Analysis of bell material from the Middle Ages to the recent time', *Endeavour*, vol. 20, no. 1, pp. 22–27, 1996.
- [26] S. A. Cottrell, *An Introduction to Metallurgy*, 2<sup>a</sup> edição. Londres: The Institute of Materials, 1995.
- [27] K. Kareem, S. Sultan, and L. He, 'Fabrication, microstructure and corrosive behaviour of different metallographic tin-leaded bronze alloys part II: Chemical corrosive behaviour and patina of tin-leaded bronze alloys', *Mater. Chem. Phys.*, vol. 169, pp. 158–172, 2016.
- [28] D. Knotkova and K. Kreislova, 'Atmospheric corrosion and conservation of copper and bronze', *WIT Trans. State Art Sci. Eng.*, vol. 28, pp. 107–142, 2007.
- [29] R. F. Tylecote, *A History of Metallurgy*, 2<sup>a</sup> edição. Maney Publishing, 1992.
- [30] M. Nadolski, 'The Evaluation of Mechanical Properties of High-tin Bronzes', *Arch. Foundry Eng.*, vol. 17, no. 1, pp. 127–130, 2017.
- [31] R. Konečná and S. Fintová, 'Copper and Copper Alloys: Casting, Classification and Characteristic Microstructures', in *Copper Alloys*, L. Collini, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2012.
- [32] R. Marreiros, 'Avaliação das constantes elásticas de bronzes vazados com alto teor em estanho', Master Thesis, Faculdade de Ciências e Tecnologia - Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica, 2014.
- [33] V. K. Gouda, G. I. Youssef, and N. A. Abdel Ghany, 'Characterization of Egyptian bronze archaeological artifacts', *Surf. Interface Anal.*, vol. 44, pp. 1338–1345, 2012.
- [34] G. M. Ingo, I. Calliari, M. Dabala, G. Bultrini, T. De Caro, and G. Chiozzini, 'Microchemical study of the corrosion products on ancient bronzes by means of glow discharge optical emission spectrometry', *Surf. Interface Anal.*, vol. 30, pp. 264–268, 2000.
- [35] M. F. Alberghina, R. Barraco, M. Brai, T. Schillaci, and L. Tranchina, 'Integrated analytical methodologies for the study of corrosion processes in archaeological bronzes', *Spectrochim. Acta Part B*, vol. 66, pp. 129–137, 2011.
- [36] O. Oudbashi, 'A methodological approach to estimate soil corrosivity for archaeological copper alloy artefacts', *Herit. Sci.*, vol. 6, no. 2, 2018.
- [37] I. G. Sandu, O. Mircea, V. Vasilache, and I. Sandu, 'Influence of Archaeological Environment Factors in Alteration Processes of Copper Alloy Artifacts', *Microsc. Res. Tech.*, vol. 75, no. 12, pp. 1646–1652, 2012.
- [38] T. E. Graedel, K. Nassau, and J. P. Franey, 'Copper patinas formed in the atmosphere - I. Introduction', *Corros. Sci.*, vol. 27, no. 7, pp. 639–657, 1987.
- [39] R. M. Organ, 'Aspects of Bronze Patina and its Treatment', *Stud. Conserv.*, vol. 8, no. 1, pp. 1–9, 1963.
- [40] J. Muller, G. Lorang, E. Leroy, B. Laik, and I. Guillot, 'Electrochemically synthesised bronze patina: characterisation and application to the cultural heritage', *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 45, no. 5, pp. 322–326, 2010.
- [41] T. S. Weisser, 'The de-alloying of copper alloys', *Stud. Conserv.*, vol. 20, no. sup1, pp. 207–214, 1975.
- [42] L. Robbiola, J.-M. Belengino, and C. Fiaud, 'Morphology and Mechanisms of Formation of Natural Patinas on Archaeological Cu-Sn Alloys', *Corros. Sci.*, vol. 40, no. 12, pp. 2083–2111, 1998.
- [43] M. M. Megahed, 'A Comparative Characterization and Practical Study of Bronze Patinas and Corrosion Mechanism, applied on some ancient objects from Egypt and Yemen', *Int. J. Conserv. Sci.*, vol. 5, no. 2, pp. 161–176, 2014.

- [44] W. T. Chase, M. Notis, and A. P. Pelton, 'New Eh-pH (Pourbaix) diagrams of the copper tin system', in *Metal 07*, Amsterdam, 2007, vol. 3 "Use of electrochemical techniques in metal conservation", pp. 15–21.
- [45] K. Trentelman, L. Stodulski, R. Lints, and C. Kim, 'A Comparative Study of the Composition and Corrosion of Branches from Eastern Han Dynasty Money Trees', *Stud. Conserv.*, vol. 44, no. 3, pp. 170–183, 1999.
- [46] O. Oudbashi, S. M. Emami, H. Ahmadi, and P. Davami, 'Micro-startigraphical investigation on corrosion layers in ancient Bronze artefacts by scanning electron microscopy energy dispersive spectrometry and optical microscopy', *Herit. Sci.*, vol. 1, no. 21, 2013.
- [47] F. Ospitali, C. Chiavari, C. Martini, E. Bernardi, F. Passarini, and L. Robbiola, 'The characterization of Sn-based corrosion products in ancient bronzes: a Raman approach', *J. Raman Spectrosc.*, vol. 43, pp. 1596–1603, 2012.
- [48] M. C. Bernard and S. Joiret, 'Understanding corrosion of ancient metals for the conservation of cultural heritage', *Electrochimica Acta*, vol. 54, pp. 5199–5205, 2009.
- [49] P. Piccardo, B. Mille, and L. Robbiola, 'Tin and copper oxides in corroded archaeological bronzes', in *Corrosion of Metallic Heritage Artefacts: Investigation, Conservation and Prediction of Long Term Behaviour*, 2007, pp. 239–262.
- [50] M. Ghoniem, 'The characterization of a corroded Egyptian bronze statue and a study of the degradation phenomena', *Int. J. Conserv. Sci.*, vol. 2, no. 2, pp. 95–108, 2011.
- [51] L. I. McCann, K. Trentelman, T. Possley, and B. Golding, 'Corrosion of Ancient Chinese Bronze Money Trees Studied by Raman Microscopy', *J. Raman Spectrosc.*, vol. 30, pp. 121–131, 1999.
- [52] L. Gianni, M. Cavallini, and A. Adriaens, 'Corrosion behaviour of bronze in urban environments: influence of tin content', *Corros. Eng. Sci. Technol.*, vol. 48, no. 5, pp. 334–339, 2013.
- [53] I. De Ryck, E. Van Biezen, K. Leyssens, A. Adriaens, P. Storme, and F. Adams, 'Study of tin corrosion: the influence of alloying elements', *J. Cult. Herit.*, vol. 5, pp. 189–195, 2004.
- [54] S. Jouen, B. Hannoyer, and O. Piana, 'Non-destructive surface analysis applied to atmospheric corrosion of tin', *Surf. Interface Anal.*, vol. 34, pp. 192–96, 2002.
- [55] M. J. Hutchinson and J. R. Scully, 'Patina enrichment with SnO<sub>2</sub> and its effect on soluble Cu cation release and passivity of high-purity Cu-Sn bronze in artificial perspiration', *Electrochimica Acta*, vol. 283, pp. 806–817, 2018.
- [56] N. D. Meeks, 'Tin-rich surfaces on Bronze - Some experimental and Archaeological considerations', *Archeometry*, vol. 28, no. 2, pp. 133–162, 1986.
- [57] W. T. Chase, 'Chinese Bronzes: Casting, Finishing, Patination and Corrosion', in *Ancient & Historic Metals: Conservation and Scientific Research*, Getty Publications, 1994.
- [58] G. M. Ingo *et al.*, 'Surface studies of patinas and metallurgical features of uncommon high-tin bronze artefacts from the Italic necropolises of ancient Abruzzo (Central Italy)', *Appl. Surf. Sci.*, vol. 470, pp. 74–83, 2019.
- [59] C. Bosi, G. L. Garagnani, V. Imbeni, C. Martini, R. Mazzeo, and G. Poli, 'Unalloyed copper inclusions in ancient bronze artefacts', *J. Mater. Sci.*, vol. 37, pp. 4285–4298, 2002.
- [60] Q. Wang and J. F. Merkel, 'Studies on the Redeposition of Copper in Jin Bronzes from Tianma-Qucun, Shanxi, China', *Stud. Conserv.*, vol. 46, no. 4, pp. 242–250, 2001.
- [61] H. Wei, W. Kockelmann, E. Godfrey, and D. A. Scott, 'The metallography and corrosion of an ancient chinese bimetallic bronze sword', *J. Cult. Herit.*, 2018.
- [62] M. A. Emami and M. Bigham, 'Mechanism of corrosion due to unalloyed copper inclusion in ancient bronzes', *Surf. Eng.*, vol. 29, no. 2, pp. 128–133, 2013.

- [63] V. Debut, M. Carvalho, E. Figueirido, J. Antunes, and R. Silva, 'The sound of bronze: Virtual resurrection of a broken medieval bell', *J. Cult. Herit.*, vol. 19, pp. 544–554, 2016.
- [64] J. Allen, *Battles of the British Navy*, vol. 1. H. G. Bohn, 1853.
- [65] F. J. S. Alves, 'O itinerário arqueológico subaquático do Océan', *O Arqueólogo Port.*, vol. 8, no. 10, pp. 455–467, 1992 1990.
- [66] 'Fosso de fundição de sinos do século XVIII descoberto em Famalicão', *Público*, 30-Apr-2010.
- [67] L. L. Henrique, *Acústica musical*. Fundação Calouste Gulbenkian, 2002.
- [68] C. T. des I. de la F. Paris, *Atlas Metallographique Des Alliages Cuivreux*. Ed. Techn. des Ind. de la Fond., 1967.
- [69] D. A. Scott, 'Bronze Disease: A Review of Some Chemical Problems and the Role of Relative Humidity', *J. Am. Inst. Conserv.*, vol. 29, no. 2, pp. 193–206, 1990.
- [70] D. A. Scott, 'A Review of Copper Chlorides and Related Salts in Bronze Corrosion and as Painting Pigments', *Stud. Conserv.*, vol. 45, no. 1, pp. 39–53, 2000.
- [71] D. A. Scott, 'Fractal Forms and the Deterioration of Artefacts', *Stud. Conserv.*, vol. 50, no. 3, pp. 179–189, 2005.
- [72] R. J. C. Silva, E. Figueirido, M. F. Araújo, F. Pereira, and F. M. Braz Fernandes, 'Microstructure Interpretation of Copper and Bronze Archaeological Artefacts from Portugal', *Mater. Sci. Forum*, vol. 587–588, pp. 365–369, 2008.
- [73] D. A. Scott, 'Periodic Corrosion Phenomena in Bronze Antiquities', *Stud. Conserv.*, vol. 30, pp. 49–57, 1985.
- [74] L. Robbiola, C. Fiaud, and A. Harch, 'Characterization of passive layers of bronze patinas (Cu-Sn alloys) in relation with the tin content of the alloy', presented at the European Symposium on Modifications of Passive Films, Paris, 1994, vol. 577, pp. 150–154.
- [75] M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd edition. McGraw-Hill International Edition, 1986.
- [76] K. Kreislova, D. Knotkova, and H. Geiplova, 'Atmospheric corrosion of historical industrial structures', in *Corrosion and conservation of cultural heritage metallic artefacts*, Woodhead Publishing Limited, 2013, pp. 311–342.
- [77] 'RUFF database', *RRuff*. [Online]. Available: <http://rruff.info/>. [Accessed: 08-Feb-2019].
- [78] C. Wang *et al.*, 'Structural and elemental analysis on the nanocrystalline SnO<sub>2</sub> in the surface of ancient Chinese black mirrors', *Nanostructured Mater.*, vol. 5, no. 4, pp. 489–496, 1995.

## 6. Anexos

### Anexo I – Técnica de Fabrico

A fundição de sinos é uma arte antiga e complexa que requer técnica e conhecimentos que permitam o fabrico de moldes e o controlo das temperaturas necessárias na fundição dos metais para o fabrico de uma liga com propriedades sonoras específicas<sup>4</sup>. Um dos primeiros e mais completos registos da técnica de fabrico de sinos surge no tratado medieval (c.1110-40) *De Diversis Artibus*, do monge germânico Theophilus<sup>5</sup>. Neste, o autor dedica um capítulo inteiro à técnica de fundição sineira, referindo a composição da liga ideal para a sua construção, todo o processo de fabrico e ainda a organização de todo o espaço onde vai decorrer a fundição. Theophilus descreve o processo de fundição recorrendo ao método da cera perdida, adaptando ligeiramente o processo praticado para a fundição de sinos no Oriente desde a antiguidade<sup>6</sup>. Neste período, a produção iniciava-se com a realização de um molde em barro com o eixo na horizontal<sup>7</sup>, sendo apenas no séc. XII que se introduzem os moldes com eixo vertical<sup>8</sup>, permitindo o fabrico de sinos de grandes dimensões (Fig. 6.1). Tratados posteriores, como o tratado renascentista *De la Pirotechnia* da autoria de Vannoccio Biringuccio, vieram introduzir novas fórmulas nos materiais dos moldes, em especial de barros capazes de suportar melhor as diferenças de temperatura e pressão a que estão sujeitos durante o processo de fundição<sup>9</sup>.

---

<sup>4</sup> **H. Bagot**, ‘The Bell - Where do we stand today?’, presented at the Fifth International Congress on Sound and Vibration, Adelaide, 1997; **P. F. da Costa**, ‘Sons do Tempo: usos sociais e simbólicos do sino na cultura popular’, in *Subsídios para a História da Fundição Sineira em Portugal - Do sino medieval da Igreja de São Pedro de Coruche à atualidade*, Coruche: Museu Municipal de Coruche, 2008; **R. Perrin, T. Charnley, and G. M. Swallowe**, ‘On the Tuning of Church and Carillon Bells’, *Applied Acoustics*, vol. 46, pp. 83–101, 1995; **P. Price**, ‘Bell (i)’, *The New Grove Dictionary of Music and Musicians*, vol. 1. Oxford University Press, 2001; **L. Rombouts**, *Singing Bronze - A History of Carillon Music*. Leuven: Lipisius Leuven, 2014.

<sup>5</sup> **Theophilus**, *On Divers Arts - The Foremost Medieval Treatise on Painting, Glassmaking and Metalwork*. New York: Dover, 1979.

<sup>6</sup> **Theophilus** (1979).; **P. Price** (2001).

<sup>7</sup> **Theophilus** (1979); **P. Price** (2001); **L. Sebastian**, *História da Fundição Sineira em Portugal*. Coruche: Museu Municipal de Coruche, 2008.

<sup>8</sup> **Diderot and d’Alambert**, ‘Bell casting’, *The Encyclopedia of Diderot & d’Alambert Collaborative Translation Project*, vol. 5. Michigan Publishing, 2010.

<sup>9</sup> **P. Price** (2001); **Diderot and d’Alambert** (2010); **V. Biringuccio**, *The Pirotechnia of Vannoccio Biringuccio*. New York: The American Institute of Mining and Metallurgical Engineers, 1943.

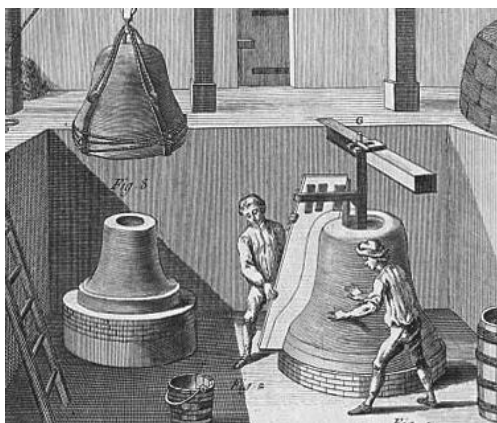


Figura 6.1 - Gravura do fabrico dos moldes para a fundição sineira (à esquerda) e modelos das dimensões dos sinos para cada nota fundamental.<sup>10</sup>

Após o vazamento, o sino seria afinado (em relação a si próprio) de acordo com os harmónicos que se pretendiam valorizar, tentando manter as proporções entre eles. Para tal, removia-se material no interior do sino, em diferentes zonas, permitindo o controlo seletivo de cada harmónico<sup>11</sup>. A afinação da nota fundamental era também acertada neste processo. Este passo só foi possível a partir do séc. XVII, com os desenvolvimentos introduzidos pelos irmãos Hemony<sup>12</sup>. Apesar de os seus segredos nunca terem sido registados, os seus discípulos deram continuidade ao seu processo<sup>13</sup>, entre eles Melchior de Haze que se pensa ter sido o mestre de Witlockx, fundidor do carrilhão do PNM<sup>14</sup>. A afinação de um sino é um processo delicado, pois cada ação realizada sobre o sino é irreversível. Para a fundição de um carrilhão, que se destaca por ser o maior instrumento musical do mundo, era necessária não só a afinação do próprio sino e dos seus harmónicos como também era fulcral a afinação entre os diversos sinos que o compõem.

As maiores alterações no processo de fundição sineira ao longo dos tempos prendem-se com o perfil do sino a fabricar (Fig. 6.2), sendo este o principal responsável pela afinação interna do sino<sup>15</sup>. Desde a chegada da forma cilíndrica dos sinos pelas rotas comerciais vindas de Este, várias alterações foram introduzidas com vista ao melhoramento da qualidade sonora do sino até à forma hoje comumente conhecida<sup>16</sup>. Estas alterações foram as responsáveis pela possibilidade de afinação de um carrilhão e consequentemente pela utilização do sino para fins musicais.

<sup>10</sup> Diderot and d'Alambert (2010).

<sup>11</sup> M. Carvalho, 'Os carrilhões de Mafra: estudo e caracterização acústica dos sinos', Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Sociais e Humanas- Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012.

<sup>12</sup> M. Carvalho (2012); R. Perrin, T. Charnley, and G. M. Swallowe (1995).

<sup>13</sup> Ibid.

<sup>14</sup> L. Rombouts (2014).

<sup>15</sup> M. Carvalho (2012); H. Bagot (1997).

<sup>16</sup> H. Bagot (1997).

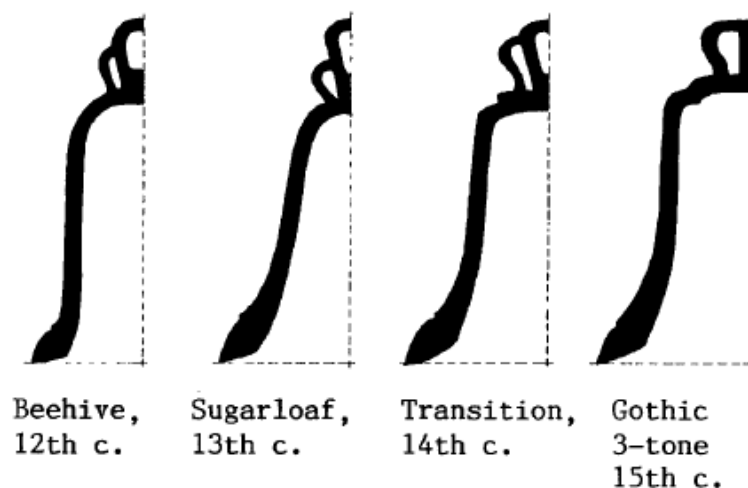


Figura 6.2 - Evolução dos perfis dos sinos entre os séc. XII e XV. <sup>17</sup>

O processo de fundição de um sino apresenta hoje uma certa dualidade. Por um lado, está envolto num conjunto de crenças e práticas que obedecem a uma certa cerimonialidade, cumprindo várias tradições e superstições como, por exemplo, a presença de um membro do clero capaz de abençoar o bronze fundido durante o vazamento, operação durante a qual o acesso de mulheres à zona de fundição é interdito por se acreditar que influenciam negativamente a qualidade do metal. Por outro lado, está presente no contexto do desenvolvimento científico onde a procura de novos métodos de fundição que possibilitem tempos de reverberação mais longos e novas formas de perfis capazes de uma afinação melhorada são ainda objeto de investigação <sup>18</sup>.

<sup>17</sup> *Ibid.*

<sup>18</sup> *Ibid.*





## Anexo II – Amostras

### Famalicão (IMR 2009-22)

A Igreja de S. Silvestre de Requião encontra-se localizada no município de Famalicão. A Igreja está relacionada com o mosteiro que aí existiu, pertencente aos Cónegos Regrantes de Santo Agostinho. O Mosteiro é referenciado no “Censual” do séc. XI, nas Inquirições de 1114 e nas de 1216, referindo-se ao *Monasterium de Requiam*. Existem registos da sua existência no início do séc. XV, no entanto pensa-se que terá sido nessa época que a comunidade se terá desmantelado, com a dispersão de alguns dos seus membros<sup>19</sup>. A amostra analisada é proveniente do fosso de fundição de sinos, descoberto aquando das escavações arqueológicas realizadas entre 2009 e 2011, onde foram encontrados alguns fragmentos de bronze. De acordo com Felisbela Leite, responsável pelos serviços de arqueologia da autarquia, presume-se que a estrutura encontrada possa ser datada dos séc. XVIII-XIX, coincidindo com as reformulações executadas na Igreja de S. Silvestre<sup>20</sup>.

### Tarouca 80

O Mosteiro de São João de Tarouca foi o primeiro mosteiro masculino pertencente à Ordem de Cister a ser edificado em Portugal, tendo a sua construção sido iniciada em 1154. O complexo monástico foi ampliado nos séc. XVII e XVIII, época em que foram construídos novos edifícios, destacando-se o dormitório de dois pisos, único no país, e do qual apenas restam as paredes. Com a extinção das Ordens Religiosas, a Igreja do Mosteiro foi convertida em Igreja paroquial e as dependências monásticas vendidas em hasta pública. A Igreja foi classificada como Monumento Nacional em 1956 e, em 1978 a classificação foi estendida a todo o conjunto<sup>21</sup>.

Entre 1998 e 2007 foram realizadas as escavações arqueológicas no complexo monástico, durante as quais foi descoberto um fosso de fundição sineira com vestígios de fundição, num local onde mais tarde se construiu o refeitório dos monges. De entre os diversos fragmentos exumados, encontra-se um de bronze, aparentemente de um sino<sup>22</sup>, e que foi analisado neste trabalho. A área do Mosteiro onde foi recolhida a amostra encontra-se

---

<sup>19</sup> ‘Igreja de São Silvestre de Requião’, *FamalicãoID*. [Online]. Disponível em: <http://www.famalicao.org/ficha.aspx?t=i&id=866>. [Acedido: 04-Jun-2019].

<sup>20</sup> ‘Arqueólogos descobriram fosso de fundição de sinos do século XVIII em Requião’, *Vila Nova de Famalicão*, 29-Apr-2010. [Online]. Disponível em: <https://www.cm-vnfamalicao.pt/?it=printnew&co=22487>. [Acedido: 04-Jun-2019].

<sup>21</sup> ‘Mosteiro de São João de Tarouca’, *Direção Regional de Cultura do Norte*. [Online]. Disponível em: <http://culturanorte.pt/pt/patrimonio/mosteiro-de-sao-joao-de-tarouca/>. [Acedido: 04-Jun-2019]; ‘Mosteiro de S. João de Tarouca’, *Vale do Varosa*. [Online]. Disponível em: <http://www.valedovarosa.gov.pt/3-3/mosteiro-de-sao-joao-de-tarouca/>. [Acedido: 04-Jun-2019].

<sup>22</sup> **L. Sebastian**, *História da Fundição Sineira em Portugal*. Coruche: Museu Municipal de Coruche, 2008.

relativamente perto de dois cursos de água ali existentes. O forno no interior do qual se encontrou o fragmento analisado encontrava-se revestido por pedra e argila, conhecida pelas suas capacidades de isolamento e impermeabilidade<sup>23</sup>.

## Coruche

A paróquia de S. Pedro de Coruche é referida pela primeira vez num documento de aquisição de terrenos pelo comendador de Coruche em 1229<sup>24</sup> e, é referida mais concretamente, em 1248 quando, por documento, D. Afonso III doa o padroado desta e das igrejas de S. Miguel e S. João ao Mestre de Avis<sup>25</sup>. Garantindo então a existência da Igreja de S. Pedro já no início do séc. XIII<sup>26</sup>. A igreja terá sofrido alterações no decorrer do séc. XVI na sequência do terramoto de 1531, transformando-se na construção que ainda hoje se conserva na vila de Coruche<sup>27</sup>.

O sino de onde foi retirada a amostra analisada foi encontrado no contexto de escavações arqueológicas de salvaguarda e apoio às obras de demolição de uma construção anexa à Igreja de S. Pedro. O sino surge como elemento secundário no interior de uma cripta-ossário e terá sido inutilizado devido a uma fratura provocada pela repetida percussão do badalo. A razão para a não refundição do sino, prática comum até à atualidade, permanece ainda discutível<sup>28</sup>. O sino da Igreja de S. Pedro de Coruche é um achado arqueológico raro que se revelou de grande importância. Devido à inscrição que apresenta, é possível identifica-lo como o sino mais antigo de Portugal, datado de 1287, sendo um raro exemplar da fundição sineira medieval portuguesa<sup>29</sup>.

## L'Ócéan (L'Ócéan 04)

L' Océan é o nome do navio almirante de uma frota francesa de 14 navios, com cerca de 60 m de comprimento. Durante a Guerra dos Sete Anos (1756 a 1763) este envolveu-se num confronto com a armada Inglesa ao largo da costa algarvia, onde terá naufragado após um incêndio, junto à praia da Salema em agosto de 1759, na consequência daquela que ficou conhecida como a “Batalha de Lagos”<sup>30</sup>. Em 1984 foi realizado o primeiro estudo arqueológico subaquático que permitiu conhecer um pouco melhor a história desta batalha.

---

<sup>23</sup> **L. Sebastian** (2008).

<sup>24</sup> *Ibid.*

<sup>25</sup> **M. Ribeiro**, *Estudo Histórico de Coruche*, 2ª edição. Coruche: Câmara Municipal de Coruche, 2009.

<sup>26</sup> **L. Sebastian** (2008).

<sup>27</sup> **M. Ribeiro** (2009).

<sup>28</sup> **L. Sebastian** (2008).

<sup>29</sup> **L. Sebastian** (2008); **V. Debut, M. Carvalho, E. Figueiredo, J. Antunes, and R. Silva**, ‘The sound of bronze: Virtual resurrection of a broken medieval bell’, *Journal of Cultural Heritage*, vol. 19, pp. 544–554, 2016.

<sup>30</sup> **J. Allen**, *Battles of the British Navy*, vol. 1. H. G. Bohn, 1853; **F. J. S. Alves**, ‘O itinerário arqueológico subaquático do Océan’, *O Arqueólogo Português*, vol. 8, no. 10, pp. 455–467, 1992 1990.

Entre os vestígios encontrados está a imponente âncora de misericórdia com cerca de 5,5 m e mais de três toneladas e alguns canhões em ferro<sup>31</sup>. Foram também encontrados alguns vestígios de bronze, entre os quais o sino que fez parte deste trabalho.

### Palácio Nacional de Mafra (Mafra 01 e Mafra 46)

Encomendados por D. João V, aquando da sua visita aos Países Baixos nos anos 20 do séc. XVIII, os dois Carrilhões do PNM revelam-se um conjunto único no panorama mundial, sendo os maiores carrilhões do séc. XVIII sobreviventes no mundo<sup>32</sup>. Na sua totalidade, os carrilhões são compostos por mais de 100 sinos que se dividem em dois instrumentos: na Torre Norte encontra-se o conjunto com 49 sinos fundidos por Nicholas Levache e na Torre Sul o carrilhão com 53 sinos da autoria de Willem Witlockx, que à época era o mais importante mestre da fundição sineira na Europa<sup>33</sup>, sendo este instrumento dos poucos da sua autoria que ainda se conserva integralmente<sup>34</sup>. Os sinos dos carrilhões encontram-se elegantemente decorados com figuras alegóricas e cada carrilhão tem 2 cilindros mecânicos que funcionariam com um mecanismo análogo ao das caixas de música<sup>35</sup>, permitindo que os carrilhões soem sem a presença de um carrilhanista. O tamanho e requinte destes instrumentos, em conjunto com os 6 órgãos de tubos presentes no interior da Basílica, refletem as preocupações de uma monarquia absoluta que através de um complexo aparato cerimonial, pretendia conquistar uma posição de destaque no cenário europeu<sup>36</sup>.

---

<sup>31</sup> *Ibid.*

<sup>32</sup> **M. Carvalho**, ‘Os carrilhões de Mafra: estudo e caracterização acústica dos sinos’, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Ciências Sociais e Humanas- Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, 2012; **L. Rombouts**, *Singing Bronze - A History of Carillon Music*. Leuven: Lipisius Leuven, 2014.

<sup>33</sup> *Ibid.*

<sup>34</sup> **M. Carvalho** (2012).

<sup>35</sup> **L. Rombouts** (2014).

<sup>36</sup> **R. T. Paula**, ‘O «som brônzeo» da morte: Poder e liturgia fúnebre a partir da torre sineira da Santa Igreja Patriarcal de Lisboa (1730-69)’, *Revista Portuguesa de Musicologia*, vol. 5, no. 1, pp. 93–116, 2018.



## Anexo III - Equipamentos

As amostras foram analisadas por microscopia ótica (MO) usando campo claro e luz polarizada, sem contraste. As observações foram realizadas com um microscópio Leica DMI5000M acoplado a uma câmara digital Leica DFC295. Ambos os instrumentos estão conectados a um computador equipado com o software Leica Application Suite (LAS V4.9), com o módulo multifocus.

A análise por microscopia eletrônica de varrimento (SEM) foi feita usando um Zeiss DSM 962 com um detetor de elétrons secundários (SE), detetor de elétrons retrodifundidos (BSE) e um espectrômetro de dispersão de energia (EDS) da Oxford Instruments INCAx-sight. O sistema EDS possui um detetor SDD, com precisão PentaFET e uma resolução de 125 eV a um Mn K $\alpha$  a 5,9 keV, com a capacidade de detetar números atômicos superiores a cinco. As observações foram realizadas usando uma distância de trabalho de 25 mm e uma voltagem de aceleração de 20 kV. Devido ao alto contraste de número atômico, o contraste BSE foi escolhido para observação das superfícies. Para a microanálise, o tempo de aquisição foi de 120 segundos para espectros de raios X e para um nível 4 de tempo de processamento. As semi-quantificações elementares foram feitas usando fatores de correção ZAF.

Para a realização de análises e recolha de imagens com maior resolução foi utilizado um sistema SEM-FIB - Zeiss Auriga CrossBeam (emissão de campo SEM, <1 nm com resolução máxima). O equipamento possui um detetor EDS da Oxford Instruments, modelo X-Max, com 150 mm<sup>2</sup> de área ativa.

As análises Raman foram realizadas com um Microscópio Renishaw Qontor Raman com lasers de 532 nm e 633 nm, resolução espectral de 0,3 cm<sup>-1</sup> (FWHM), e capacidade de mapeamento com 100 nm de resolução lateral e foco automático dinâmico em tempo real.